

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-347298

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/316
H01L 21/31

(21)Application number : 2002-372915

(71)Applicant : HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC

(22)Date of filing : 24.12.2002

(72)Inventor : ASAI MASAYUKI
KITAYAMA KANAKO

(30)Priority

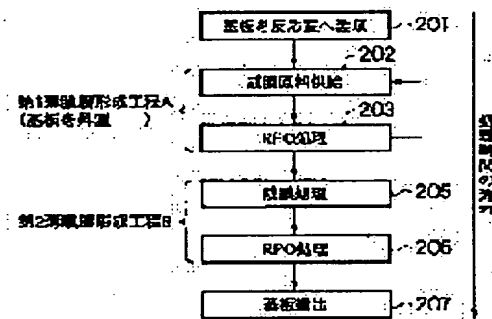
Priority number : 2002074495 Priority date : 18.03.2002 Priority country : JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND APPARATUS FOR TREATING SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the flatness of a film formed on a substrate without producing particles and without lowering productivity.

SOLUTION: A method for manufacturing a semiconductor comprises a process A for forming a first film layer and a process B for forming a second film layer. In the process A, a film-forming material is supplied (202) to allow inorganic starting gas to attach to the substrate being unreacted during the heating of the substrate up to a film-forming temperature, and an oxygen radical is supplied to the substrate for performing (203) RPO (remote plasma oxidation) treatment to form the first film layer thereon. Preferably, in the process A, the supply of the film-forming material to the substrate and the RPO treatment may be repeated a plurality of numbers of times. In the second process B, after raising the temperature of the substrate up to the film-forming temperature, the starting gas is supplied to the substrate to perform film-forming treatment (205) by a thermal CVD method, and the RPO treatment is performed for forming (206) the second film layer of a given thickness on the first film layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, after making material gas adhere to up to a substrate, by supplying a different reactant from material gas to up to a substrate The 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer, and the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer for substrate temperature on the 1st thin film layer with a heat CVD method after temperature up using material gas to membrane formation temperature, It **** and said 1st thin film layer formation process and the 2nd thin film layer formation process are performed in the same reaction chamber. Said 1st thin film layer formation process The manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out in the middle of the substrate temperature up to which it is before supplying material gas, in order to form the 2nd thin film layer, and temperature up of the substrate temperature is carried out to membrane formation temperature.

[Claim 2] In the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, after making material gas adhere to up to a substrate, by supplying a different reactant from material gas to up to a substrate The 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer, and the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer for substrate temperature on the 1st thin film layer after temperature up using material gas to membrane formation temperature, The manufacture approach of the semiconductor device which **** and is characterized by repeating the process which forms a thin film with a heat CVD method, and the process which supplies a reactant to the formed thin film two or more times in said 2nd thin film layer formation process.

[Claim 3] After making material gas adhere to up to a substrate in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, The 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer by supplying the reactant which activated the gas containing an oxygen atom by the plasma to up to a substrate, The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer for substrate temperature on the 1st thin film layer with a heat CVD method after temperature up using material gas to membrane formation temperature.

[Claim 4] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating the process which forms the film by supplying the reactant which activates the process which makes material gas adhere to up to a substrate, and the gas containing an oxygen atom by the plasma, and is obtained to up to a substrate two or more times in this order.

[Claim 5] The processing room which processes a substrate, the heater which heats the substrate of the processing interior of a room, and the material gas supply system which supplies material gas, The reactant supply system which supplies a different reactant from material gas, and the exhaust port which exhausts the processing interior of a room, After supplying so that material gas may be made to adhere to up to a substrate into the substrate temperature up of the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, The substrate processor characterized by having the control means

controlled to supply material gas on a substrate after supplying a reactant on a substrate and carrying out temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature after that.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a semiconductor device and substrate processor which form a thin film on a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The CVD (Chemical Vapor Deposition) process which performs predetermined membrane formation processing on the front face of a substrate (processed substrate with which the pattern of the detailed electrical circuit which uses a silicon wafer, glass, etc. as the base was formed) is in one of the semi-conductor production processes. This loads an airtight reaction chamber with a substrate, heats a substrate with the heating means established indoors, and it forms a thin film at homogeneity on the pattern of the detailed electrical circuit which prepared the chemical reaction on the lifting and the substrate, introducing material gas on a substrate. A thin film is formed also in the structures other than a substrate in such a reaction chamber. In the CVD system shown in drawing 10, the shower head 6 and a susceptor 2 are formed in a reaction chamber 1, and the substrate 4 is laid on a susceptor 2. Material gas is introduced into a reaction chamber 1 through the feeding tubing 5 connected to the shower head 6, and is supplied on a substrate 4 from the hole 8 of a large number prepared in the shower head 6. Exhaust air processing of the gas supplied on the substrate 4 is carried out through an exhaust pipe 7. In addition, a substrate 4 is heated at the heater 3 which the susceptor 2 formed caudad.

[0003] MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) which can form amorphous HfO₂ film and the amorphous Hf silicate film in a membrane formation raw material as such a CVD system using an organic chemistry ingredient -- there is a CVD system using law.

[0004] As a membrane formation raw material, Hf[OC(CH₃)₃]₄ (it abbreviates to Hf-(OtBu)₄ hereafter), Hf[OC(CH₃)₂CH₂OCH₃]₄ (it abbreviates to Hf-(MMP)₄ hereafter), however MMP:1 methoxy-2-methyl-2-propoxy Hf[O-Si-(CH₃)₃]₄ (it abbreviates to Hf-(OSi)₄), etc. are used.

[0005] In this, many organic materials, such as Hf-(OtBu)₄ and Hf-(MMP)₄, are the liquid phase in ordinary temperature ordinary pressure. For this reason, Hf-(MMP)₄ heat, are changed into a gas with vapor pressure, and are used, for example.

[0006] By the way, the thin film deposited using the above MOCVD methods has the problem that the surface smoothness on the front face of the film is hard to be obtained. especially -- the rate of sedimentation of a thin film -- surface reaction -- MOCVD in the case of it being rate-limiting and deciding -- in law, the above-mentioned problem becomes remarkable. surface reaction -- if rate-limiting, it turns out that time delay arises although a thin film starts deposition on a substrate front face. This time amount is called the incubation time. It is thought that there is a nucleation process in which island-like deposition is performed on a substrate, irregularity will be formed in this karyogenesis process, and the surface smoothness of a thin film will be lost between this incubation time.

[0007] The concept of the irregularity of the thin film 31 formed on a substrate 4 at drawing 7 is shown. It is presumed that the heights 33 on the front face 32 of a thin film are formed in a nucleation process. the difference of the maximum of heights 33, and the minimum value of a

crevice 34 — the difference of concavo-convex height — H — being shown — this difference — H is called surface smoothness, and if surface smoothness is bad when difference is large, and difference is small, it will be said that it excels in surface smoothness.

[0008] The conceptual diagram of the karyogenesis (island formation) presumed to have generated in drawing 8 in the incubation time is shown. The substrate of membrane formation attaches Si₃N₄ film to the front face of the thing which attached SiO₂ film to the front face of a silicon substrate 4 or a silicon substrate 4 thinly, or a silicon substrate 4 thinly. A nucleus 35 is formed in a substrate front face or the substrate film front face 30. This nucleus 35 grows and it becomes a thin film. Although the film tends to be attached to a nucleus 35 at this time, the film is hard to be attached to the substrate front face or the substrate film front face 30 in which a nucleus 35 is not formed. Therefore, as the thin film deposited by the MOCVD method is shown in drawing 7, the surface smoothness on the front face 32 of a thin film is hard to be obtained.

[0009] The surface smoothness on such a front face 32 of a thin film becomes the factor which reduces the dependability of the semiconductor device product which is a final product, and is posing a big problem with a device size cutback.

[0010] Conventionally, the following are exhibited as a well-known example of the membrane formation technique using CVD.

[0011] (1) JP,9-82696,A (well-known example 1)

The condensation film formation process which a well-known example 1 supplies an oxygen radical and organic silane gas (TEOS) simultaneously at low temperature (−50→+50 degrees C), and forms the condensation film of the silicon oxide film with a condensation CVD method (the 1st step), The refining process which carries out refining (impurities, such as C and H, are removed) by setting a substrate as an elevated temperature, passing an oxygen radical after that (400–600 degrees C), and heat-treating the condensation film in an oxygen radical ambient atmosphere (the 2nd step), It is the approach of forming the silicon oxide of request thickness by repeating two or more times in the reaction-of-identity interior of a room. At the 1st step, the film thinner than the film formed eventually is formed, and clearance of impurities, such as C and H, to homogeneity is enabled by performing refining of the condensation film at the 2nd step.

[0012] (2) JP,2001-68485,A (well-known example 2)

A well-known example 2 is the temperature (200–600 degrees C) lower than the growth temperature of a single crystal ZnO on silicon on sapphire. At temperature (600–800 degrees C) higher than the process (the 1st step) into which the simultaneous exposure of Zn beam and the oxygen radical beam is carried out, and a low dental-curing length ZnO layer is grown up, and the growth temperature of the low dental-curing length ZnO The process which heat-treats a low dental-curing length ZnO layer, irradiating an oxygen radical beam (flattening processing) (the 2nd step), It is the approach of having the process (the 3rd step) which the simultaneous exposure of Zn beam and the oxygen radical beam is carried out [process] at 600–800 degrees C, and grows up an elevated-temperature growth single crystal ZnO layer on a low dental-curing length ZnO layer. Crystallinity is made good by carrying out flattening processing of the low dental-curing length layer who made it grow up at the 1st step at the 2nd step, and growing up an elevated-temperature growth single crystal layer at the 3rd step.

[0013] (3) JP,6-45322,A (well-known example 3)

A well-known example 3 removes the natural oxidation film of the front face of the poly-Si film by hydrogen annealing, and it conveys it at the vapor growth furnace of a lamp heating type, without exposing a substrate to atmospheric air after that. SiH₂Cl₂ gas and NH₃ gas are simultaneously supplied at low temperature (700 degrees C) on the poly-Si film after conveyance. Form the 1st SiN film which has the 1st thickness (5A) (the 1st step), carry out temperature up after that (700→800 degrees C), and SiH₂Cl₂ gas and NH₃ gas are supplied simultaneously. It is the manufacture approach of the SiN film which forms the 2nd SiN film which has the 2nd thickness (100A) thicker than the 1st thickness on the 1st SiN film (the 2nd step). By carrying out low dental-curing length at the 1st step, the surface density of a growth nucleus becomes high, the film excellent in surface smoothness is obtained, and the SiN film of request thickness can be formed at the 2nd step.

[Patent reference 1] JP,9-82696,A (the two – 9th page, drawing 1) [the patent reference 2]

JP,2001-68485,A (the two - 4th page, drawing 1) [the patent reference 3] JP,6-45322,A (the two - 4th page, drawing 1) [0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following troubles in the well-known example mentioned above.

(1) Supply material gas and a radical simultaneously in the 1st step (low temperature treatment) by well-known examples 1 and 2. However, since reactivity of an oxygen radical is high, if material gas and an oxygen radical are supplied simultaneously, particle will generate it.

(2) Like well-known examples 1-3, after the 1st low-temperature step, in order to carry out temperature up of the substrate to it being the membrane formation approach containing the 2nd hot step after the 1st low-temperature step, a throughput (productivity) falls. In addition, well-known examples 1 and 3 form the 1st layer and the 2nd layer (henceforth) with the CVD method, and the well-known example 2 forms the 1st layer and the 2nd layer by the MBE method.

[0015] The technical problem of this invention is to offer the manufacture approach of the semiconductor device which can raise the surface smoothness of a thin film, and a substrate processor, without generating particle. Moreover, the technical problem of this invention is to offer the manufacture approach of the semiconductor device which can raise the surface smoothness of a thin film, without reducing productivity.

[0016]

[Means for Solving the Problem] The 1st invention is in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method. By supplying a different reactant from material gas on a substrate, after making material gas adhere to up to a substrate The 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer, and substrate temperature to membrane formation temperature After temperature up, It has the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer on the 1st thin film layer with a heat CVD method using material gas. Said 1st thin film layer formation process and the 2nd thin film layer formation process are performed in the same reaction chamber. Said 1st thin film layer formation process It is, before supplying material gas, in order to form the 2nd thin film layer, and it is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by carrying out in the middle of the substrate temperature up to which temperature up of the substrate temperature is carried out to membrane formation temperature. In the 1st thin film layer formation process, since material gas is made to adhere on a substrate in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, this material gas can be adhered on a substrate, while it has been unreacted. Then, since the membrane formation reaction in which the film is compulsorily formed by supplying a different reactant from material gas occurs, an incubation time does not occur but a karyogenesis process can be skipped. Therefore, the 1st thin film layer excellent in surface smoothness can be formed. Moreover, in the 2nd thin film layer formation process, since the 2nd thin film layer is formed on the 1st thin film layer excellent in surface smoothness, the thin film which improved surface smoothness can be formed. And since the 2nd thin film layer is formed with a heat CVD method, good membraneous quality is obtained compared with the case where it forms by the ALD method. moreover -- although the 1st thin film layer may be formed in temperature lower than membrane formation temperature where setting-out maintenance is carried out, without it reduces productivity by forming into the temperature up to membrane formation temperature -- the -- 1 thin membrane layer ***** can improve the surface smoothness of the 2nd thin film layer.

[0017] The 2nd invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating supply of the material gas to a substrate top, and supply of a reactant two or more times in said 1st thin film layer formation process in the 1st invention. Even when the part in which the film is not selectively formed when supply of material gas and supply of a reactant are performed only at once by repeating supply of material gas and supply of a reactant two or more times is generated, the part can be filled and surface smoothness can be improved further.

[0018] The 3rd invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by supplying non-reactivity gas between supply of the material gas to a substrate

top, supply of a reactant, and ** in said 1st thin film layer formation process in the 1st invention. If non-reactivity gas is supplied between supply of material gas, and supply of a reactant, the amount of adsorption of the material gas to a substrate top will become homogeneity. Moreover, since material gas and a reactant can be prevented from existing simultaneously in an ambient atmosphere, generating of particle can be prevented.

[0019] The 4th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the substrate temperature in said 1st thin film layer formation process being within the limits of 200 degrees C or more and 390 degrees C or less in the 1st invention. Since substrate temperature carries out the form of the 1st thin film layer in the condition 390 degrees C or less, even if it passes material gas, a membrane formation rate does not occur, but material gas can be made to adhere, while it has been unreacted on a substrate. On the other hand, since substrate temperature carries out the form of the 1st thin film layer in the condition 200 degrees C or more, the good film of adhesion with a substrate can be formed.

[0020] The 5th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by said material gas being organic material gas in the 1st invention. Since surface smoothness can improve when the organic material gas with which especially the surface smoothness on the front face of the film is hard to be obtained is used, the merit of this invention is large.

[0021] The 6th invention is gas which evaporated the raw material with which said material gas contains Hf in the 1st invention, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Hf. Here, specifically as film containing Hf, Hf-aluminum-OX, such as HfSiOx(es), such as HfOXNY(s), such as HfO2 and HfON, and HfSiO, HfSiON, and HfAlO, or HfAlON is mentioned.

[0022] The 7th invention is gas obtained in the 1st invention by said material gas evaporating Hf [OC(CH3)2CH2OCH3]4, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being the film containing Hf.

[0023] The 8th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by said reactant containing an oxygen atom in the 1st invention. Although a reactant contains an oxygen atom, after making material gas adhere to up to a substrate in the 1st thin film layer formation process, there is no concern to which a substrate will oxidize directly and will be carried out by this reactant by considering as the sequence which supplies a reactant on a substrate.

[0024] The 9th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by said reactant containing the gas which activates the gas containing an oxygen atom by the plasma, and is obtained in the 1st invention. In one example, an oxygen radical can be used as a reactant. In addition, it is contained, not only when supplying on a substrate, after activating oxygen content gas in the reaction chamber exterior and generating [*****] an oxygen radical, when supplying an oxygen radical on a substrate, but when it supplies in a reaction chamber, without activating oxygen content gas and the oxygen radical generated by heat etc. in the reaction chamber after supply is supplied on a substrate.

[0025] The 10th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by supplying said material gas and reactant from the respectively same feed hopper in the 1st invention. By supplying material gas and a reactant from the same feed hopper, the foreign matter adhering to the interior of this feed hopper can be coated with the same film as the film formed on a substrate by this approach. Thereby, it can prevent that this foreign matter results on a substrate with the flow of material gas or a reactant. When supplying material gas and a reactant on a substrate by the downflow especially, it can prevent certainly this foreign matter getting down on a substrate, and falling during processing. Moreover, when a reaction chamber is cleaned by cleaning gas, the effectiveness of being certainly removable is also acquired, without leaving foreign matters and cleaning gas, such as a by-product which is sticking to the interior of a feed hopper.

[0026] In the 1st invention, in case the 11th invention supplies non-reactivity gas to the feed hopper for reactants in case it supplies material gas to a substrate from the feed hopper for material gas and supplies a reactant to a substrate from the feed hopper for reactants while it

supplies said material gas and reactant from a respectively separate feed hopper, it is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by supplying non-reactivity gas to the feed hopper for material gas. Since material gas and a reactant are supplied from a separate feed hopper, formation of the built up film formed also in the interior of a feed hopper can be controlled. Moreover, since it can avoid that both contact in each feed hopper if non-reactivity gas is supplied from the feed hopper of another side when one side is supplied among these material gas and a reactant, the built up film formation to the interior of each feed hopper can be controlled further.

[0027] In case the reactant is exhausted without making it stop so that a reaction chamber may be bypassed in case the 12th invention supplies material gas to a substrate in the 1st invention, and a reactant is supplied to a substrate, material gas is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by exhausting so that a reaction chamber may be bypassed, without making it stop. Shortly after passing without stopping supply of a reactant and material gas, respectively so that a reaction chamber may be bypassed, material gas or a reactant can be supplied on a substrate only by switching flow. Therefore, a throughput can be improved.

[0028] The 13th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating the process which forms a thin film with a heat CVD method, and the process which supplies a reactant to the formed thin film two or more times in the 2nd thin film layer formation process in the 1st invention. After forming a thin film with a heat CVD method, it can process removing the impurity mixed into the thin film concerned for 1 time of every repeat etc. by supplying a reactant to the thin film. Therefore, by repeating these processes, when only performing the usual CVD method, efficiency, such as impurity clearance, can be improved, and the good film can be formed.

[0029] It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by the 14th invention performing said 1st thin film layer formation process or/and the 2nd thin film layer formation process in the 1st invention, rotating a substrate. The surface smoothness of the film formed can be improved by performing the 1st thin film layer formation process or/and the 2nd thin film layer formation process, rotating a substrate.

[0030] The 15th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process which supplies a hydrogen radical on a substrate before the 1st thin film layer formation process in the 1st invention. By supplying a hydrogen radical on a substrate before formation of the 1st thin film layer, defecation processing on the front face of a substrate and hydrogen termination processing are performed. Thereby, the bonding strength of a substrate and the 1st thin film layer increases, and adhesion improves.

[0031] The 16th invention is in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method. By supplying a different reactant from material gas to up to a substrate, after making material gas adhere to up to a substrate The 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer, and substrate temperature to membrane formation temperature After temperature up, It has the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer on the 1st thin film layer using material gas. Said 2nd thin film layer formation process It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating the process which forms a thin film with a heat CVD method, and the process which supplies a reactant to the formed thin film two or more times. With the 1st thin film layer formation process, in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature, while it has been unreacted, material gas can be adhered on a substrate. Then, since the membrane formation reaction in which the film is compulsorily formed by supplying a different reactant from material gas occurs, an incubation time does not occur but a karyogenesis process can be skipped. Therefore, the 1st thin film layer excellent in surface smoothness can be formed. Moreover, in the 2nd thin film layer formation process, since the 2nd thin film layer is formed on the 1st thin film layer excellent in surface smoothness, the thin film which improved surface smoothness can be formed. Moreover, in the 2nd thin film layer formation process, after forming a thin film with a heat CVD method, it can process removing the impurities (for example, C, H, etc.) mixed into the thin film concerned for 1 time of every repeat etc. by supplying a reactant to the thin film. Therefore, by repeating

these processes, when only performing the usual CVD method, efficiency, such as impurity clearance, can be improved, and the good film can be formed.

[0032] The 17th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating supply of the material gas to a substrate top, and supply of a reactant two or more times in said 1st thin film layer formation process in the 16th invention. Even when the part in which the film is not selectively formed when supply of material gas and supply of a reactant are performed only at once by repeating supply of material gas and supply of a reactant two or more times is generated, the part can be filled and surface smoothness can be improved further.

[0033] The 18th invention is in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method. By supplying the reactant which activates the gas containing an oxygen atom by the plasma, and is obtained to up to a substrate, after making material gas adhere to up to a substrate It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the 1st thin film layer formation process which forms the 1st thin film layer, and the 2nd thin film layer formation process which forms the 2nd thin film layer for substrate temperature on the 1st thin film layer with a heat CVD method after temperature up using material gas to membrane formation temperature. With the 1st thin film layer formation process, in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature, while it has been unreacted, material gas can be adhered on a substrate. Then, since the membrane formation reaction in which the film is compulsorily formed by supplying a reactant occurs, an incubation time does not occur but a karyogenesis process can be skipped. Therefore, the 1st thin film layer excellent in surface smoothness can be formed. Moreover, in the 2nd thin film layer formation process, since the 2nd thin film layer is formed on the 1st thin film layer excellent in surface smoothness, the thin film which improved surface smoothness can be formed. And since the 2nd thin film layer is formed with a heat CVD method, good membraneous quality is obtained compared with the case where it forms by the ALD method. Moreover, although a reactant activates the gas containing an oxygen atom by the plasma and it is obtained, after making material gas adhere to up to a substrate, there is no concern to which a substrate will oxidize directly and will be carried out by this reactant by considering as the sequence which supplies a reactant on a substrate.

[0034] The 19th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating the process which forms the film two or more times in this order by supplying the reactant which activates the process which makes material gas adhere to up to a substrate, and the gas containing an oxygen atom by the plasma, and is obtained to up to a substrate. Since the membrane formation reaction in which the film is compulsorily formed by supplying a reactant occurs after making material gas adhere on a substrate, an incubation time does not occur but a karyogenesis process can be skipped. Therefore, the film excellent in surface smoothness can be formed. Moreover, although a reactant activates the gas containing an oxygen atom by the plasma and it is obtained, after making material gas adhere to up to a substrate, there is no concern which a substrate will oxidize directly by the reactant and will be carried out by considering as the sequence which supplies a reactant on a substrate. Therefore, even when repeating each above-mentioned process two or more times, the effectiveness which can control that the film with a low dielectric constant will be formed is acquired.

[0035] The processing room where the 20th invention processes a substrate, and the heater which heats the substrate of the processing interior of a room, The material gas supply system which supplies material gas, and the reactant supply system which supplies a different reactant from material gas, After supplying so that material gas may be made to adhere to up to a substrate into the substrate temperature up of the exhaust port which exhausts the processing interior of a room, and the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, After supplying a reactant on a substrate and carrying out temperature up of the substrate temperature to membrane formation temperature after that, it is the substrate processor characterized by having the control means controlled to supply material gas on a substrate.

[0036] The 1st thin film layer formation process which the 21st invention is in the condition that

substrate temperature is lower than membrane formation temperature, and forms the 1st thin film layer by supplying an oxygen radical on a substrate after supplying on a substrate, and making material gas adhere while it has been unreacted, It is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by including the 2nd thin film layer formation process which supplies material gas for substrate temperature on a substrate after temperature up to membrane formation temperature, and forms the 2nd thin film layer on the 1st thin film layer with a heat CVD method.

[0037] Formation of the 1st thin film layer is the manufacture approach of a semiconductor device that 22nd invention is characterized by carrying out into the substrate temperature up to which temperature up of the substrate temperature in order to form the 2nd thin film layer in the 21st invention, before supplying material gas is carried out to membrane formation temperature.

[0038] The 23rd invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by repeating supply of the material gas to a substrate top, and supply of an oxygen radical two or more times in the 1st thin film layer formation process in the 21st or 22nd invention.

[0039] The 24th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by supplying non-reactivity gas between supply of the material gas to a substrate top, and supply of an oxygen radical in the 1st thin film layer formation process in the 21st – the 23rd invention.

[0040] The reaction chamber where the 25th invention processes a substrate, and the heater which heats the substrate in a reaction chamber, The material gas feed hopper which supplies material gas in a reaction chamber, and the radical feed hopper which supplies an oxygen radical in a reaction chamber, After supplying so that a substrate is heated at a heater, and material gas may be made to adhere in the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature while it has been unreacted on the substrate in a reaction chamber, It is the substrate processor characterized by having the control means controlled to supply an oxygen radical on the substrate in a reaction chamber, to form the 1st thin film layer, to supply material gas for substrate temperature on the substrate after temperature up and in a reaction chamber to membrane formation temperature after that, and to form the 2nd thin film layer.

[0041] After making material gas adhere to a substrate while it has been unreacted, the manufacture approach of the semiconductor device said 21st invention can be easily enforced by supplying an oxygen radical on a substrate and having the control means controlled to supply material gas on a substrate after temperature up to the epigenesis film temperature. In addition, if it has the control means controlled to supply an oxygen radical to a substrate into substrate temperature up further after supplying so that material gas may be made to adhere while it has been unreacted on the substrate in a reaction chamber, the manufacture approach of the semiconductor device the 22nd invention can be enforced easily. Furthermore, if it has the control means controlled to repeat supply of material gas, and supply of an oxygen radical two or more times, the manufacture approach of the semiconductor device the 23rd invention can be enforced easily. Furthermore, if it has a non-reactivity gas supply means to supply non-reactivity gas, and the control means controlled to supply non-reactivity gas between supply of material gas, and supply of an oxygen radical, the manufacture approach of the semiconductor device the 24th invention can be enforced easily.

[0042] The 26th invention is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by supplying a hydrogen radical on a substrate before formation of the 1st thin film layer in the 21st – the 25th invention.

[0043] The 27th invention is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by material gas being organic material gas, or a substrate processor in the 21st – the 25th invention.

[0044] The 28th invention is gas by which material gas evaporated $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ in the 21st – the 25th invention, and the thin film to form is the manufacture approach of the semiconductor device characterized by being HfO_2 film, or a substrate processor. In addition, when forming membranes with a CVD method using an organic raw material, oxygen content gas is also usually supplied together, but when using $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$, as for oxygen

content gas, the direction which is not supplied together can lessen the amounts of specific element (impurity) mixing, such as C and H.

[0045] The 29th invention is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by the substrate temperature in the formation process of the 1st thin film layer being 200 degrees C or more 390 degrees C or less in the 28th invention.

[0046] It is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by the 30th invention having the membrane formation process in which formation of the 2nd thin film layer forms a thin film, and the process which supplies an oxygen radical to the thin film which formed in the 21st – the 25th invention. Since it has the process which supplies an oxygen radical to a thin film in addition to the membrane formation process which forms a thin film layer and he is trying for this process to remove specific elements (impurities, such as C and H etc.), specific elements, such as impurities, such as C in the film formed in the formation process of the 2nd thin film layer and H, are effectively removable.

[0047] The 31st invention is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by forming the thin film layer which has the membrane formation process in which the formation process of the 2nd thin film layer forms a thin film in the 21st – the 25th invention, and the process which supplies an oxygen radical to the formed thin film, and has desired thickness by repeating these processes two or more times. In the formation process of the 2nd thin film layer, since a membrane formation process and the process which supplies an oxygen radical are repeated two or more times, while being able to form the thin film layer which has predetermined thickness, the amount of clearances of the specific element in the film formed in the formation process of the 2nd thin film layer (impurities, such as C and H) can be increased.

[0048] In the 32nd invention, the formation process of the 1st thin film layer at least is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by carrying out rotating a substrate in the 21st – the 25th invention. If the formation process of the 1st thin film layer is performed rotating a substrate, since it can process a substrate to rear-spring-supporter homogeneity in a field, the surface smoothness of the 1st thin film layer and its surface smoothness of the 2nd thin film layer further formed on it improve. [at least]

[0049] It is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by the 33rd invention performing both the formation process of the 1st thin film layer, and the formation process of the 2nd thin film layer in the 21st – the 25th invention, rotating a substrate.

[0050] The 34th invention is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by supplying material gas and an oxygen radical from a separate feed hopper, respectively in the 21st – the 25th invention.

[0051] In the 24th invention, in case it supplies non-reactivity gas from the feed hopper for oxygen radicals in case the 35th invention supplies material gas on a substrate, and it supplies an oxygen radical on a substrate, it is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by supplying non-reactivity gas from the feed hopper for material gas.

[0052] In case the oxygen radical is passed so that a reaction chamber may be bypassed without making it stop in case the 36th invention supplies material gas to a substrate in the 24th invention, and an oxygen radical is supplied to a substrate, material gas is the manufacture approach of a semiconductor device or substrate processor characterized by passing so that a reaction chamber may be bypassed without making it stop.

[0053]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained below. the gestalt of this operation — MOCVD — the case where HfO₂ film (it only abbreviates to HfO₂ film hereafter) of an amorphous condition is formed by law is explained.

[0054] [Gestalt of the 1st operation] Drawing 9 is the schematic diagram showing an example of the single-wafer-processing CVD system which is a substrate processor concerning the gestalt of operation. The radical generating unit 11, the substrate revolution unit 12, the inert gas supply unit 10, and the by-path pipe 14 are mainly added to the conventional reaction chamber 1

(drawing 10).

[0055] As shown in drawing, the heater unit 18 of the hollow where up opening was covered with the susceptor 2 is formed in a reaction chamber 1. A heater 3 is formed in the interior of the heater unit 18, and the substrate 4 laid on a susceptor 2 at a heater 3 is heated to predetermined temperature. The substrates 4 laid on a susceptor 2 are for example, a semiconductor silicon wafer, a glass substrate, etc.

[0056] The substrate revolution unit 12 is formed outside a reaction chamber 1, with the substrate revolution unit 12, the heater unit 18 in a reaction chamber 1 is rotated, and the substrate 4 on a susceptor 2 can be rotated now. It is for making it careful [the material gas introduced from the membrane formation feeding unit 9 mentioned later, the inert gas introduced from the inert gas supply unit 10, and the radical introduced from the radical generating unit 11] to homogeneity in the field of a substrate 4 to rotate a substrate 4. In the 1st thin film layer formation process which this mentions later, the oxygen radical which is the reactant from which this material gas differs in homogeneity can be supplied to the material gas which material gas could be made to adhere to homogeneity while it has been unreacted in the field of a substrate 4, and adhered to homogeneity in the field of a substrate 4, and a rear spring supporter and a uniform reaction can be produced in the field of a substrate 4. Therefore, the uniform 1st thin film layer can be formed over the inside of a substrate side. Moreover, in the 2nd thin film layer formation process mentioned later, impurities which are the specific elements in the film which could form the 2nd thin film layer in the substrate side at rear-spring-supporter homogeneity, and was formed, such as C and H, are quickly removable to homogeneity in a substrate side.

[0057] Moreover, the shower head 6 which has many holes 8 is formed above the susceptor 2 in a reaction chamber 1. The shower head 6 is divided into membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b by the dashboard 15, and can spout gas now in the shape of a shower independently from the divided shower head sections 6a and 6b.

[0058] The membrane formation feeding unit 9 which supplies material gas outside a reaction chamber 1, and the inert gas supply unit 10 which supplies the inert gas as non-reactivity gas are formed. The membrane formation feeding unit 9 has the liquid feeding unit 91 which supplies organic liquid raw materials, such as MO (Metal Organic) as a membrane formation raw material, the liquid control-of-flow equipment 92 as a control-of-flow means to control the liquid amount of supply of a membrane formation raw material, and the carburetor 93 which evaporates a membrane formation raw material. Organic materials, such as Hf-(MMP) 4, are used as a membrane formation raw material. The inert gas supply unit 10 has the inert gas supply source 101 which supplies the inert gas as non-reactivity gas, and the massflow controller 102 as a control-of-flow means to control the amount of supply of inert gas. Ar, helium, N₂, etc. are used as inert gas. It is unified and material gas supply pipe 5b prepared in the membrane formation feeding unit 9 and inert gas supply pipe 5a prepared in the inert gas supply unit 10 are opened for free passage by the feeding tubing 5 connected to membrane formation shower head section 6a. In addition, the material gas supply system of this invention is constituted including the membrane formation feeding unit 9, material gas supply pipe 5b, feeding tubing, a bulb, etc.

[0059] The feeding tubing 5 is the 1st thin film layer formation process and the 2nd thin film layer formation process which form HfO₂ film on a substrate 4, and supplies the mixed gas of material gas and inert gas to membrane formation shower head section 6a of the shower head 6. It is possible by forming bulbs 21 and 20 in material gas supply pipe 5b and inert gas supply pipe 5a, respectively, and opening and closing these bulbs 21 and 20 to control supply of the mixed gas of material gas and inert gas.

[0060] Moreover, the radical generating unit 11 made to generate a radical is formed outside a reaction chamber 1. The radical generating unit 11 is constituted by for example, the remote plasma unit. The argon supply unit 50 which supplies an argon (Ar) through a gas supply line 40, the oxygen supply unit 60 which supplies oxygen (O₂), and the ClF₃ supply unit 70 which supplies chlorine fluoride (ClF₃) are connected to the upstream of the radical generating unit 11. These units 50, 60, and 70 come to have each source 51, 61, and 71 of gas supply, the massflow controllers 52, 62, and 72 as a control-of-flow means to control the amount of supply of this gas, and the bulbs 53, 63, and 73 that carry out ON/OFF of the flow to the gas supply line 40 of

this gas. A control device 25 by performing closing motion control of each bulbs 53, 63, and 73. The argon which is gas for plasma production (Ar), ClF_3 used at the cleaning process which removes the oxygen O_2 used at the time of film formation with the 1st thin film layer formation process and impurity clearance with the 2nd thin film layer formation process and the built up film formed in the structures other than a substrate can be selectively supplied now to the radical generating unit 11. The gas supplied from these gas supply units 50, 60, and 70 is activated by the plasma in the radical generating unit 11, and the radical as a reactant is generated.

[0061] The radical supply pipe 13 connected to radical shower head section 6b is formed in the downstream of the radical generating unit 11, and the oxygen radical or chlorine fluoride radical as a reactant is supplied to radical shower head section 6b of the shower head 6 at the 1st thin film layer formation process, the 2nd thin film layer formation process, or a cleaning process.

Moreover, it is possible by forming a bulb 24 in the radical supply pipe 13, and opening and closing a bulb 24 to control supply of a radical. In addition, the reactant supply system of this invention is constituted including the argon supply unit 50, the oxygen supply unit 60, the gas supply line 40, the radical generating unit 11, the radical supply pipe 13, and the bulb 24 grade.

[0062] The radical generating units 11 are the 1st thin film layer formation process, the 2nd thin film layer formation process, and a cleaning process, and supply the generated radical in a reaction chamber 1. The radical as a reactant used with the 1st thin film layer formation process and the 2nd thin film layer formation process has a good oxygen radical, when using organic materials, such as $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$, as a raw material. If this is in the 1st thin film layer formation process, it is for using the membrane formation reaction which forms the film compulsorily by supplying an oxygen radical on the substrate 4 to which material gas was made to adhere while it has been unreacted. Moreover, if it is in the 2nd thin film layer formation process, it is because impurity clearance processing of C, H, etc. can be efficiently carried out immediately after HfO_2 film formation. Moreover, the radical used at the cleaning process which removes the built up film formed also in the structures other than a substrate has ClF_3 good radical.

[0063] The separate feed hopper which supplies the material gas supplied to a substrate 4 and the radical supplied to a substrate 4, respectively consists of membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b containing the feeding tubing 5 and the radical supply pipe 13 grade which were prepared in the reaction chamber 1. The thing containing membrane formation shower head section 6a is a material gas feed hopper, and the thing containing radical shower head section 6b is a radical feed hopper. However, in one modification of this invention, a dashboard 15 is also omissible. In that case, the material gas of $\text{Hf}-(\text{MMP})_4$ grade and reactants, such as an oxygen radical, will be supplied from the respectively same feed hopper. The feed hopper in this case points out the thing containing the shower head 6 whole. That is, in the same shower head 6, the above-mentioned material gas feed hopper and a radical feed hopper are shared in this case. While being able to make simple the configuration of the part which excluded the dashboard 15, and equipment by this, since material gas and a reactant come to spout from all the holes 8 in the shower head 6 whole, they can supply these further in the field of a substrate 4 at homogeneity, respectively.

[0064] Exhaust-port 7a which exhausts the inside of a reaction chamber is prepared in a reaction chamber 1, and the exhaust-port 7a is connected to the exhaust pipe 7 which is open for free passage to the damage elimination equipment which is not illustrated. The raw material recovery trap 16 for collecting gas raw materials is installed in an exhaust pipe 7. This raw material recovery trap 16 is used for the 1st thin film layer formation process, the 2nd thin film layer formation process, and a cleaning process by common use. An exhaust air system consists of said exhaust-port 7a and an exhaust pipe 7.

[0065] Moreover, material gas by-path pipe 14a and radical by-path pipe 14b (these are only called by-path pipe 14) which are connected to the raw material recovery trap 16 prepared in the exhaust pipe 7 are prepared in material gas supply pipe 5b and the radical supply pipe 13, respectively. Bulbs 22 and 23 are formed in material gas by-path pipe 14a and radical by-path pipe 14b, respectively. By these, in case material gas is supplied on the substrate 4 in a reaction chamber 1, supply of a radical is exhausted through radical by-path pipe 14b and the raw

material recovery trap 16 so that a reaction chamber 1 may be bypassed without making it stop. Moreover, in case a radical is supplied on the substrate 4 in a reaction chamber 1, supply of material gas is exhausted through material gas by-path pipe 14a and the raw material recovery trap 16 so that a reaction chamber 1 may be bypassed without making it stop. That is, at least, during substrate processing, it will not be made to stop and all will always continue passing supply of the material gas from the membrane formation feeding unit 9, and supply of the radical from the radical generating unit 11.

[0066] And the control unit 25 which controls closing motion of said bulbs 20-24 etc. is formed. A control unit 25 heats a substrate 4, carries out temperature up of the substrate temperature at a predetermined rate to membrane formation temperature, and controls a heater to maintain temperature-up backward membrane formation temperature. Moreover, if it is in the 1st thin film layer formation process, after supplying so that material gas may be made to adhere from membrane formation shower head section 6a to up to a substrate 4 while it has been unreacted (to for example, inside of substrate temperature up), it controls by the condition that substrate temperature is lower than membrane formation temperature to supply an oxygen radical on a substrate 4 from radical shower head section 6b. And it controls to repeat supply of the material gas to a substrate 4 top, and supply of an oxygen radical two or more times. Furthermore, if it is in the 2nd film formation process, after supplying material gas on a substrate 4 and forming membranes from membrane formation shower head section after substrate temperature carries out temperature up to membrane formation temperature 6a, it controls to supply an oxygen radical to the thin film which formed membranes. And it controls to repeat supply of the material gas of substrate top 4, and supply of an oxygen radical two or more times. In the meantime, the inside of a reaction chamber 1 is always controlled to exhaust from exhaust-port 7a. Furthermore, it controls to supply inert gas (Ar, helium, N₂, etc.) between supply of material gas, and supply of an oxygen radical.

[0067] Next, using the substrate processor of a configuration like drawing 9 mentioned above, an incubation time is controlled using a different process and, conventionally, the procedure for forming HfO₂ film is shown.

[0068] The process flow of the gestalt of the 1st operation is shown in drawing 1. Before loading a reaction chamber 1 with a substrate 4, only a bulb 20 is made open, and only N₂ gas which is inert gas is passed one to 5 SLM in the reaction chamber 1. Then, inserting a substrate 4 in a reaction chamber 1, laying on a susceptor 2, and rotating a substrate 4 with the substrate revolution unit 12, in order to supply power to a heater 3 and to carry out homogeneity heating of the temperature of a substrate 4 to 350-500 degrees C which is membrane formation temperature, substrate temperature up is started (step 201). In addition, although it changes with reactivity of the organic material to be used, when using Hf-(MMP) 4, for example, within the limits of 390-440 degrees C is good [membrane formation temperature]. Moreover, if the time of conveyance of a substrate 4 and substrate heating (heating under substrate temperature up and membrane formation is included) etc. opens the bulb 20 prepared in inert gas supply pipe 5a and always passes inert gas, such as Ar, helium, and N₂, when a substrate 4 exists in a reaction chamber 1 at least, adhesion in the substrate 4 of a particle metallurgy group contamination can be prevented. In addition, it is still more desirable, when the substrates 4 after taking out a substrate 4 from the inside of a reaction chamber 1, before carrying in a substrate 4 into a reaction chamber 1 further do not exist in a reaction chamber 1 and inert gas is always passed.

[0069] By the conventional approach, inert gas (N₂ etc.) was only supplied on the substrate 4 into this substrate temperature up. However, in the gestalt of this operation, substrate temperature up is started and it goes into the 1st thin film layer formation process A in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method. That is, control of flow is carried out with liquid control-of-flow equipment 92, and the organic liquid raw material supplied from the liquid feeding unit 91 is supplied to a carburetor 93, and is made to evaporate at the membrane formation feeding step 202 first in the 1st thin film layer formation process A. And a bulb 21 is made open into substrate temperature up, and the material gas which evaporated Hf-(MMP) 4 as an organic liquid raw material from the membrane formation feeding unit 9 is supplied for about 10 seconds by the specified quantity, for

example, 0.1 g/min, on a substrate 4. material gas — membrane formation shower head section 6a — **** — it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. Then, supply of the material gas to a substrate 4 top is suspended by opening closing and a bulb 22 for a bulb 21, and exhausting material gas from by-path pipe 14a. The membrane formation feeding which makes material gas adhere on a substrate 4 by this is completed (step 202). At this step, since substrate temperature is low, the material gas which adhered on the substrate 4 does not cause a decomposition reaction. Moreover, the bulb 21 prepared in material gas supply pipe 5b is closed after said about 10 seconds, and since a reaction chamber 1 is exhausted through material gas by-path pipe 14a so that it may bypass, supply of material gas does not stop the material gas to which the bulb 22 prepared in material gas by-path pipe 14a is supplied from an aperture and the membrane formation feeding unit 9. [0070] During this membrane formation feeding and the next RPO (remote plasma oxidation) processing, the bulb 20 prepared in inert gas supply pipe 5a is made as [open beam], and always passes inert gas, such as N₂.

[0071] RPO processing (step 203) is performed after the membrane formation feeding step 202. RPO (remote plasma oxidation) processing is remote plasma oxidation processing which oxidizes the film in the oxygen radical ambient atmosphere as a reactant which activated and generated oxygen content gas (O₂, N₂ O, NO, etc.) by the plasma here. In RPO processing, control of flow of the Ar gas which supplied the bulb 53 of Ar gas supply unit 50 from the aperture and the source 50 of Ar gas supply beforehand is carried out with a massflow controller 52, the radical generating unit 11 is supplied, and Ar plasma is generated. After generating Ar plasma, the radical generating unit 11 which carries out control of flow of the O₂ gas which supplied the bulb 63 of O₂ gas-supply unit 60 from the aperture and source of O₂ gas supply 61 source with a massflow controller 63, and is made to generate Ar plasma is supplied, and O₂ is activated. Thereby, an oxygen radical is generated. And a bulb 24 is made open and the oxygen radical as a reactant which activated oxygen with the plasma with the radical generating unit 11, and was generated is supplied in the shape of a shower for about 15 seconds on a substrate 4 through radical shower head section 6b which divided with membrane formation shower head section 6a. Then; the closing bulb 23 is opened for a bulb 24, and an oxygen radical is exhausted from by-path pipe 14b so that a reaction chamber 1 may be bypassed. This suspends supply of the oxygen radical to a substrate 4 top. By supplying an oxygen radical to material gas [unreacted having adhered on a substrate 4], the membrane formation reaction of forming the film compulsorily occurs, and HfO₂ film used as the 1st thin film layer deposits only a number — 10A only of numbers on a substrate 4 (step 203). In addition, the bulb 24 prepared in the radical supply pipe 13 is closed after said about 15 seconds, and since the oxygen radical to which the bulb 23 prepared in radical by-path pipe 14b is supplied from an aperture and the radical generating unit 11 is exhausted through radical by-path pipe 14b so that a reaction chamber 1 may be bypassed, supply of the oxygen radical from the radical generating unit 11 does not stop.

[0072] At the former, although the thin film was not deposited into substrate temperature up, since he is trying to deposit the thin film of the 1st layer into substrate temperature up, with the gestalt of this operation, HfO₂ film which already becomes the 1st layer will be formed after substrate temperature-up completion. Since this will form HfO₂ film of the 2nd layer by making HfO₂ film of the 1st layer into a substrate when material gas is supplied on a substrate 4 after substrate temperature-up termination, it is thought that the thin film which the incubation time generated by the conventional approach did not occur, could skip the karyogenesis process, consequently was excellent in surface smoothness can be formed.

[0073] It waits after RPO processing of step 203 until a substrate 4 carries out temperature up to the predetermined membrane formation temperature of 390–440 degrees C. Heating up times are usually 1 minute — 2 minutes and 30 seconds. If allowances are in time amount in the meantime and the cycle of the above-mentioned membrane formation feeding step 202 and the RPO processing step 203 will be repeated two or more times, since the efficiency of surface smoothness will go up, it is desirable. Moreover, it is good to prepare the INTABARUGASU supply step which supplies inert gas, such as N₂, between the membrane formation feeding step 202 and the RPO processing step 203.

[0074] After the 1st thin film layer formation process, after substrate temperature reaches the membrane formation temperature by the predetermined heat CVD method, it goes into the 2nd thin film layer formation process B. First, by membrane formation processing of step 205, a bulb 22 is made close, a bulb 21 is made open, and the material gas which evaporated Hf-(MMP) 4 is supplied from the membrane formation feeding unit 9 to the substrate 4 in a reaction chamber 1. When it keeps open and inert gas (N₂ etc.) is always passed from the inert gas supply unit 10, since material gas is diluted and agitated with inert gas, as for a bulb 20, between the time of this material gas supply and the next RPO processings (step 206) is good. the material gas supplied from material gas supply pipe 5b and the inert gas supplied from inert gas supply pipe 5a are mixed with the feeding tubing 5 — having — as mixed gas — membrane formation shower head section 6a — **** — it is supplied in the shape of a shower on the substrate 4 on a susceptor 2 via the hole 8 of him and a large number. By carrying out predetermined time supply of said mixed gas, HfO₂ film which is the 2nd thin film layer of predetermined thickness is formed on the 1st thin film layer by the heat CVD method (step 205). After said predetermined time, while suspending [a bulb 21] supply of the material gas to a substrate 4 top for the closing bulb 22 by open Lycium chinense, material gas is exhausted through material gas by-path pipe 14a. (In addition, although supply of the material gas to a substrate 4 top stops, supply of the material gas from the membrane formation feeding unit 9 does not stop.)

[0075] The RPO processing (step 206) as refining processing which reforms the film is started after membrane formation processing of step 205. After closing a bulb 21, a bulb 24 is opened, request time amount supply of the oxygen radical as a reactant which activated oxygen with the plasma with the radical generating unit 11, and was obtained is carried out on a substrate 4, impurities which are the specific elements mixed into the film, such as -OH and -CH, are removed, and RPO processing is ended. In addition, since it is maintained at predetermined temperature (the same temperature as membrane formation temperature) by the heater 3 while a substrate 4 rotates, impurities, such as C and H, are quickly removable to homogeneity with the 2nd thin film layer formation process B as well as the 1st thin film layer formation process A. After said request time amount, while suspending [a bulb 24] supply of the oxygen radical to a substrate 4 top for the closing bulb 23 by open Lycium chinense, an oxygen radical is exhausted through radical by-path pipe 14b. (In addition, although supply of the oxygen radical to a substrate 4 top stops, supply of the oxygen radical from the radical generating unit 11 does not stop.)

[0076] If the cycle of the membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206 is repeated two or more times, since the efficiency of impurity clearance will go up also here, it is good. The thickness of the 2nd thin film layer at this time is total, and is about 50Å, for example. The substrate which processing finished is taken out out of equipment (step 207).

[0077] As mentioned above, with the gestalt of this operation, without supplying material gas and an oxygen radical simultaneously unlike the thing of the conventional example which supplies gas and a radical simultaneously, in the 1st thin film layer formation process of low temperature treatment, it supplies one kind at a time, or one kind is carrying out multiple-times repeat supply at a time by turns. This reason is in a temperature condition lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, and after it makes material gas adhere while it has been unreacted on a substrate, it is because the membrane formation reaction of forming the film compulsorily is used by supplying the oxygen radical as a reactant. Moreover, it is also for preventing that particle occurs by supplying a reactant high oxygen radical and material gas simultaneously. In addition, while supply of the oxygen radical in the 1st thin film layer formation process produces a membrane formation reaction compulsorily, the effectiveness prevented as much as possible is in the film about an impurity being incorporated.

[0078] The desirable temperature requirement in the 1st thin film layer formation process A of the gestalt of operation is as follows. the 1st thin film layer formation process A — setting — substrate temperature — high — if too tepid, material gas will decompose and membranes will be formed on a substrate, and it becomes impossible to make material gas adhere, while it has been unreacted on a substrate Therefore, it is thought that it is necessary to make substrate temperature into the temperature of 390 degrees C or less which is extent which the membrane

formation rate by the heat CVD method does not produce at least, conversely, substrate temperature — low — if too tepid, since the adhesion of a thin film and a substrate will worsen and it will become easy to separate, the temperature of at least 200 degrees C or more is considered to be the need. From the above thing, it is thought that the substrate temperature in the 1st thin film layer formation process is desirable 200 degrees C or more 390 degrees C or less. In addition, the conditions of a pressure range etc. are the same as that of the following 2nd thin film layer formation process B, and are good.

[0079] Moreover, when Hf-(MMP) 4 were used for the desirable conditions in the membrane formation process in the 2nd thin film layer formation process B as a raw material, as processing temperature was mentioned above, 390–440 degrees C and a pressure are about 100Pa or less. Moreover, the desirable conditions in RPO down stream processing after a membrane formation process are [100sccm(s) and the inert gas Ar flow rate of O2 flow rate of the for / temperature / processing / about 100–1000Pa and for radical formation in 390–440 degrees C and a pressure range] 1slm(s). In addition, it is desirable to perform a membrane formation process and a RPO process at abbreviation same temperature (as for the laying temperature of a heater, it is desirable to suppose that it is fixed, without changing). By not producing the temperature fluctuation in a reaction chamber, this is because it is hard coming to generate the particle by the thermal expansion of edge strips, such as a shower plate and a susceptor, and elutriation (metal contamination) of the metal from metal components can be controlled.

[0080] In order to compare with the process flow of the gestalt of the 1st operation, process-flow drawing of the conventional example is shown in drawing 2 . In the conventional example, although inert gas (N2 etc.) was only supplied into substrate temperature up to the substrate (step 204), into substrate temperature up, the radical as a sink and its retroversion Japan Society of Applied Physics is further passed for material gas, and the 1st thin film layer is formed in the gestalt of this operation (steps 202 and 203). Therefore, the surface smoothness of a CVD thin film can be raised with the gestalt of this operation, without reducing productivity, since the substrate heating up time of a process is conventionally used for the step of the insulating stratification used as the 1st thin film layer added newly.

[0081] Moreover, since the 2nd thin film layer uses for and forms the heat CVD method, unlike the film formed by the ALD method, it becomes good [membraneous quality]. That is, although it forms one atomic layer of film at a time, in order to form membranes at low temperature from the beginning to the last, there are many amounts of impurities incorporated in the film, and membraneous quality is bad [processing temperature and the pressure of ALD (Atomic Layer Deposition) are low, and]. With the gestalt of this operation, on the other hand, the 1st thin film layer formation process A Although carried out at low temperature rather than the membrane formation temperature by the heat CVD method (number – dozens of A/cycle) Since the 2nd thin film layer formation process B is made to carry out multiple-times formation of the thin film (about 10–15A) using a heat CVD reaction with processing temperature and a pressure higher than ALD, it is more precise than ALD and the good film of membraneous quality is obtained.

[0082] Moreover, since impurities, such as hydrogen in the film (H) and carbon (C), can be removed effectively and the concentration can be reduced by RPO processing (step 206) performed as refining processing after membrane formation processing (step 205), an electrical property can be raised. Moreover, by balking of hydrogen (H), migration of Hf atom can be controlled, crystallization can be prevented and an electrical property can be raised. Moreover, membranous oxidation can also be promoted and the oxygen defect in the film can be repaired further. Moreover, the balking gas from the built up film deposited on parts other than substrates, such as a reaction chamber wall and a susceptor, can be reduced quickly, and thickness control with high repeatability becomes possible.

[0083] In addition, with the gestalt of operation, although RPO processing was performed as refining processing at step 206, this invention is not limited to this. As an alternative of RPO processing (the following **), there is the following, for example (following **–**).

** To inert gas, such as RPO processing **Ar performed by making inert gas, such as Ar, mix O2 To inert gas, such as RPN (Remote Plasma Nitridation) processing **Ar performed by mixing N2 To inert gas, such as RPNH (Remote Plasma Nitridation Hydrogenation) processing **Ar

performed by mixing N₂ and H₂ To inert gas, such as RPH (Remote Plasma Hydrogenation) processing **Ar performed by mixing H₂ To inert gas, such as RPOH (Remote PlasmaOxidation Hydrogenation) processing **Ar performed by mixing H₂O To inert gas, such as RPOH processing **Ar performed by mixing O₂ and H₂ RPON processing performed by making inert gas, such as RPON (Remote PlasmaOxidation Nitridation) processing **Ar performed by mixing N₂O, mix N₂ and O₂ [0084] Moreover, in the 2nd thin film layer formation process B, the impurity clearance effectiveness in the film can be raised like previous statement by repeating the cycle of the membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206 two or more times. Moreover, the film can be maintained in the amorphous condition and leakage current can be reduced as a result. Moreover, the surface smoothness on the front face of the film can be improved, and thickness homogeneity can be raised. In addition, eburnation of the film can also be carried out and precise control of the rate of sedimentation also becomes possible (maximization of the defective remedy effectiveness). Furthermore, the volume phase which is formed in the substrate of membrane formation and the interface of the film to deposit and which is not desirable can be made thin.

[0085] Moreover, when repeating the cycle of the membrane formation processing step 205 and the RPO processing step 206 two or more times, as for the thickness per 1 cycle, it is desirable to consider as 0.5A – 30A (1 / six to 10 atomic layer). Especially, the reduction effectiveness of the amount of impurities in HfO₂ film, such as CH and OH, becomes very large with 7 cycle extent, and it is thought more that the increase of the number of cycles and the thickness per [since change is lost so much although the reduction effectiveness of the amount of impurities becomes good a little even if it carries out] 1 cycle have more desirable about (pentatomic layer) 15A. If 30A or more is deposited in 1 cycle, the impurities in the film will increase in number, and it will crystallize immediately, and will be in a polycrystal condition. Since a polycrystal condition is in a condition without a clearance, it is hard coming to remove C, H, etc. However, when the thickness formed of 1 cycle is thinner than 30A, even if it is hard coming to make crystallization structure and there is an impurity, a thin film can be maintained in the amorphous condition. An amorphous condition is that with many (SUKASUKA condition) clearances, it maintains an amorphous condition, deposits a thin film, and before a thin film crystallizes, it becomes easy to remove impurities, such as C in the film, and H, by performing RPO processing. Namely, the film which made thickness per 1 cycle 0.5A – about 30A, and was obtained by cycle processing of multiple times will be in the condition of being hard to crystallize. In addition, there is a merit that leakage current cannot flow easily rather than a polycrystal condition in the amorphous condition.

[0086] Drawing 3 shows n cycle repeat ***** timing chart for the 1st thin film layer formation process [material gas supply → oxygen radical supply] in the temperature up of the gestalt process of the 1st operation mentioned above. (a) shows a substrate temperature-up property, an axis of abscissa shows time amount and an axis of ordinate shows temperature. (b) shows Hf–(MMP) 4 material–gas supply timing, (c) shows oxygen radical supply timing, respectively, an axis of abscissa shows time amount and the axis of ordinate shows the amount of supply (arbitration unit). With the gestalt of this operation, the cycle which passes inert gas N₂ for an oxygen radical O₂ as an INTABARUGASU supply step the sink during 15 seconds and after that for 5 seconds after [by the time substrate temperature carries out temperature up to 390 degrees C,] passing Hf–(MMP) 4 gas for 10 seconds and passing inert gas N₂ for 5 seconds as an INTABARUGASU supply step is repeated n times. When substrate temperature amounts to 440 degrees C which is membrane formation temperature, it is m cycle ***** about the 2nd thin film layer formation process [material gas supply → oxygen radical supply]. In addition, it is desirable that the 2nd thin film layer formation process as well as the 1st thin film layer formation process is made to perform an INTABARUGASU supply step between supply of material gas and supply of an oxygen radical. Moreover, since it is continuing passing inert gas N₂ through all processes, in the condition which suspended both supply of the material gas into a reaction chamber, and supply of an oxygen radical, then a reaction chamber, only N₂ which is inert gas automatically will flow, and it becomes an INTABARUGASU supply step automatically. [0087] Drawing 5 is drawing showing the surface smoothness of the thin film formed with the 1st

thin film layer formation process by the gestalt process of operation. The number of cycles in substrate temperature up is shown on an axis of abscissa, and surface smoothness (arbitration unit) is shown on the axis of ordinate. What is conventionally depended on a process corresponds, when the number of cycles is zero. It turns out that the surface smoothness of a thin film is improved as the number of cycles in substrate temperature up increases, although it will be reaching the ceiling mostly according to this, if the number of cycles becomes two or more. Therefore, the dependability of the semiconductor device which is a final product can be raised, and it can respond also to a device size cutback effectively.

[0088] By the way, trying to repeat supply of material gas and supply of an oxygen radical two or more times with the 1st thin film layer formation process A is based on the following reason. As shown in drawing 6, when the supply → oxygen radical of material gas is supplied only once to a substrate 4, the part in which the film is not formed selectively may be generated. In that case, by repeating supply of the supply → oxygen radical of material gas two or more times, the part in which the film was not formed can be restored and filled and the flat 1st thin film layer can be formed. therefore, the rate of sedimentation of a thin film — surface reaction — MOCVD in the case of it being rate-limiting and being decided — also in law, an incubation time can be shortened and surface smoothness is obtained on the film front face of the thin film to deposit.

[0089] Moreover, supplying non-reactivity gas between supply of material gas and supply of an oxygen radical with the 1st thin film layer formation process or/and the 2nd thin film layer formation process is based on a (INTABARUGASU supply process) and the following reason. After material gas supply, if non-reactivity gas (inert gas, such as N₂, Ar, and helium) is supplied before supplying an oxygen radical, the amount of adsorption of the material gas to a substrate top will become homogeneity by supply of inert gas. Moreover, the material gas in the ambient atmosphere in the reaction chamber at the time of supplying an oxygen radical after material gas supply can be removed, material gas and an oxygen radical can be prevented from existing simultaneously in a reaction chamber, and generating of particle can be prevented. Moreover, if non-reactivity gas is supplied between supply of material gas, and supply of an oxygen radical when repeating supply of material gas, and supply of an oxygen radical two or more times by turns, while the amount of adsorption of material gas will become homogeneity While the material gas in the ambient atmosphere at the time of supplying an oxygen radical after material gas supply is removable, the oxygen radical in the ambient atmosphere at the time of supplying material gas after oxygen radical supply can be removed, and material gas and an oxygen radical can be prevented from existing simultaneously in a reaction chamber. Consequently, generating of particle can be prevented.

[0090] Moreover, it twists the shower head 6 to the following reason that a batch is in membrane formation shower head section 6a and radical shower head section 6b. A reaction of the raw material and oxygen radical which are sticking to the interior of the shower head 6 forms a built up film also in the interior of the shower head 6. By dividing the shower head 6 with which material gas and an oxygen radical are supplied, it can prevent effectively that a raw material and an oxygen radical react, and formation of a built up film can be controlled.

[0091] moreover, the thing for which the shower head 6 is divided -- in addition, when passing inert gas to radical shower head section 6b and passing a sink and an oxygen radical to a substrate 4 from the inert gas supply unit which is not illustrated when passing material gas to a substrate 4 further, it is good to pass inert gas from the inert gas supply unit 10 to membrane formation shower head section 6a. In addition, as for the inert gas supply unit which supplies inert gas to radical shower head section 6b, and the inert gas supply unit which supplies inert gas to membrane formation shower head section 6a, considering as common use is desirable. Thus, if inert gas is passed in the shower head sections 6b and 6a of the side which is not used at the process which supplies material gas, and the process which supplies an oxygen radical, respectively, the built up film formation to the shower head 6 interior can be controlled still more effectively.

[0092] In addition, as mentioned above, the material gas of Hf-(MMP) 4 grade and reactants, such as an oxygen radical, can also be supplied from the respectively same feed hopper by omitting a dashboard 15 etc. In that case, this feed hopper (source of particle), i.e., the foreign

matter adhering to the interior of the shower head 6, can be coated with HfO_2 film. Thereby, it can prevent that this foreign matter results on a substrate 4 with the flow of reactants, such as material gas of Hf -(MMP) 4 grade, or an oxygen radical. Especially with the equipment shown in drawing 9, since material gas and a reactant are supplied on a substrate 4 by the downflow, it can prevent certainly this foreign matter getting down on a substrate 4, and falling during processing. Moreover, when a reaction chamber 1 is cleaned by cleaning gas (for example, gas containing Cl of ClF_3 grade), foreign matters and cleaning gas, such as a by-product which is sticking to the inside of a reaction chamber 1 or the interior of the shower head 6, can be removed certainly, without leaving residue. Moreover, the film by which coating was carried out to the interior of the shower head is exposed to a reactant after coating, and can reduce substantially the amount of mixing of impurities, such as C and H , contained in the coating film inside the shower head by this.

[0093] In addition, at the cleaning process which removes the built up film formed in the structures other than a substrate, control of flow of the Ar gas which supplied the bulb 53 of Ar gas supply unit 50 from the aperture and the source 50 of Ar gas supply beforehand is carried out with a massflow controller 52, the radical generating unit 11 is supplied, and Ar plasma is generated. After generating Ar plasma, the radical generating unit 11 which carries out control of flow of the ClF_3 gas which supplied the bulb 73 of the ClF_3 gas-supply unit 70 from the aperture and source of ClF_3 gas supply 71 source with a massflow controller 73, and is made to generate Ar plasma is supplied, and ClF_3 is activated. Thereby, ClF_3 radical is generated. And a bulb 24 is made open and ClF_3 radical which activated ClF_3 with the plasma with the radical generating unit 11, and was generated is supplied in the shape of a shower into a reaction chamber 1 via the shower head 6.

[0094] Moreover, not stopping material gas, the oxygen radical used at degree process during supply to the reaction chamber of an oxygen radical, and material gas, but trying to exhaust from a by-path pipe 14 is based on the following reason. Generation of the oxygen radical in stabilization of the material gas which the liquid raw material in a carburetor 93 evaporated and evaporated, and the radical generating unit 11, stabilization, etc. need to be prepared for supply of material gas and an oxygen radical, and all require time amount by supply initiation. Therefore, during processing, supply of material gas and an oxygen radical is exhausted from a by-path pipe 14, when always continuing supplying and not using it, without stopping. Only by this switching bulbs 21-24 at the time of an activity, supply to the reaction chamber of material gas and an oxygen radical can be started promptly, and a throughput can be raised.

[0095] Moreover, while the substrate processor is working, in a reaction chamber 1, it is good to always supply inert gas (N_2 , Ar , helium, etc.). It is more specifically than the aperture inert gas supply unit 10 made to carry out the firm gas of the inert gas for a bulb 20 into a reaction chamber 1 from before substrate conveyance. Passing inert gas also at the time of oxygen radical supply at the time of material gas supply at the time of substrate temperature up at the time of substrate conveyance is always continued as well as the time of heating after substrate temperature up. Thereby, the inside of a reaction chamber can always be made into the purge condition by inert gas, and the back-diffusion of gas to the reaction chamber of the material gas adhering to adhesion in the substrate of a particle metallurgy group pollutant, exhaust-port 7a, or an exhaust pipe 7 and the back-diffusion of gas into the reaction chamber of the oil from the vacuum pump which is not illustrated can be prevented.

[0096] Moreover, passing inert gas with the gestalt of operation also at the time of material gas supply and oxygen radical supply is being continued as mentioned above. Thereby, material gas and an oxygen radical can be agitated in a reaction chamber 1. Moreover, since inert gas is always passed, if it is the condition of having stopped supply to the reaction chamber 1 of material gas and an oxygen radical, it can carry out to the condition, i.e., N_2 purge condition, that inert gas was automatically supplied to the substrate 4. Therefore, there is also an advantage that the INTABARUGASU supply process mentioned above can be performed easily.

[0097] Moreover, in the 1st thin film layer formation process, performing supply (step 202) of a raw material and supply (step 203) of a reactant in this order is based on the following reason using what contains an oxygen atom as a reactant. That is, although the reactant (oxygen radical

which was activated by the plasma and generated oxygen gas here) containing an oxygen atom functions also as an oxidizer, if the case where processing is advanced in order of oxidizer adhesion → feeding is assumed, since this oxidizer will adhere to a substrate substrate directly, in a substrate front face, oxidation reaction will advance gradually. Consequently, the problem that a layer with the dielectric constant of SiO₂ grade low as a volume phase becomes is easy to be formed occurs. In addition, this oxidation reaction tends to become large, so that substrate temperature becomes high. Then, by performing (step 202) and RPO processing (step 203) like this invention, after adhering Hf-(MMP) 4 on a substrate An oxygen radical and Ar radical are supplied to a substrate front face by this PRO processing, and since the substrate front face is covered by Hf-(MMP) 4 when decomposing and oxidizing Hf-(MMP) 4, it is hard coming to generate the direct oxidation reaction to a substrate (for example, Si). And even if it makes Hf-(MMP) 4 adhere in the inside of temperature up of 300 degrees C or less, i.e., substrate temperature, the oxidation reaction on the front face of a substrate cannot advance easily. This is because an oxidizer (oxygen kind) required in order to oxidize a substrate does not exist, when making Hf-(MMP) 4 adhere. Moreover, a volume phase tends to become Hf silicate with a big dielectric constant from SiO₂ a little. Therefore, according to this invention, when advancing processing in order of oxidizer adhesion → feeding as mentioned above, the effectiveness which can make thin EOT (effective thickness) of the low dielectric constant film is acquired.

[0098] In addition, the autolysis of the membrane formation raw material in the 1st thin film layer formation process in a process and the 2nd thin film layer formation process of a gestalt of this operation, a half-autolysis, and the mechanism of membrane formation by adsorption are as follows. If it is in the condition that substrate temperature is lower than predetermined critical temperature, the adsorption reaction of a membrane formation raw material will become main, and if it is in the condition that substrate temperature is higher than it, the autolysis reaction of a membrane formation raw material will serve as Maine. Like the gestalt of this operation, when using Hf-(MMP) 4 as a membrane formation raw material, it is thought that critical temperature is about 300 degrees C. that is, when a membrane formation raw material is supplied to the substrate 4 which does not yet amount to 300 degrees C at step 202 in the 1st thin film layer formation process A performed into substrate temperature up The adsorption reaction of this membrane formation raw material occurs in Maine, and in the 2nd thin film layer formation process B performed on the other hand after substrate temperature carries out temperature up to 390-440 degrees C, when a membrane formation raw material is supplied to a substrate 4 at step 205, the autolysis reaction of this membrane formation raw material occurs in Maine. The reaction formula in the case of making it oxidize, after making Hf-(MMP) 4 adsorb is as follows. Hf [OC(CH₃)₂CH₂OCH₃] The reaction formula of $4+24O_2 \rightarrow HfO_2+16CO_2+22H_2O$ and the autolysis reaction of Hf-(MMP) 4 is as follows.

$Hf[OC(CH_3)_2CH_2OCH_3]_4 \rightarrow \text{---} Hf(OH) \text{---} 4+4 C(CH_3)_2 CH_3$, also in $2Hf(OH)_4 \rightarrow HfO_2+2H_2O$, however which temperature zone, the adsorption reaction of a membrane formation raw material is not lost at all, and the autolysis reactions and adsorption reactions of a membrane formation raw material overlap at all CVD reactions 2 OCH (half-autolysis reaction). That is, also with the 2nd thin film layer formation process of the gestalt of this operation, although the autolysis reaction of a membrane formation raw material is active, the autolysis reaction and the adsorption reaction have overlapped and arisen. In addition, the experimental result that the direction which made the autolysis reaction Maine can lessen an impurity more is obtained by artificers.

[0099] [Gestalt of the 2nd operation] Although the 1st thin film layer was formed into temperature up, you may make it, form the 1st thin film layer in addition, to the process timing of drawing 3 by the gestalt of the 1st operation mentioned above, not the inside of temperature up but where predetermined low temperature (200 degrees C or more 390 degrees C or less) is maintained. Drawing 4 is in the condition which maintained such low temperature, and shows the timing chart of the gestalt process of operation of the 1st thin film layer formation process [material gas supply → oxygen radical supply] of n cycle repeat ***** 2nd. (a) shows a substrate temperature-up property, an axis of abscissa shows time amount and an axis of ordinate shows temperature. (b) shows Hf-(MMP) 4 material-gas supply timing, (c) shows oxygen

radical supply timing, respectively, an axis of abscissa shows time amount and the axis of ordinate shows the amount of supply (arbitration unit).

[0100] With the gestalt of the 2nd operation, temperature up of the substrate is not carried out at a stretch to 440 degrees C of membrane formation temperature, but temperature up is stopped in the middle of temperature up, the temperature at that time is maintained, and the process whose laying temperature is two steps of carrying out temperature up to the epigenesis film temperature is adopted. The 1st laying temperature is made into 200-390 degrees C whenever [1st thin film layer type Nariatsu], and the 2nd laying temperature is made into the membrane formation temperature of 440 degrees C. The cycle which passes inert gas N2 for the oxygen radical O2 as a reactant as an INTABARUGASU supply step a sink and after that for 15 seconds for 5 seconds after [where the 1st laying temperature is maintained,] passing Hf-(MMP) 4 gas for 10 seconds and passing inert gas N2 for 5 seconds as an INTABARUGASU supply step is repeated n times. Then, when temperature up of the substrate is carried out again and substrate temperature amounts to 440 degrees C which is membrane formation temperature, it is m cycle ***** about the 2nd thin film layer formation process [material gas supply -> oxygen radical supply]. In addition, it is desirable that the 2nd thin film layer formation process as well as the 1st thin film layer formation process is made to perform an INTABARUGASU supply step between supply of material gas and supply of the oxygen radical as a reactant. Moreover, since it is continuing passing inert gas N2 through all processes, in the condition which suspended both supply of the material gas into a reaction chamber, and supply of an oxygen radical, then a reaction chamber, only N2 which is inert gas automatically will flow, and it becomes an INTABARUGASU supply step automatically.

[0101] In the case of the gestalt of this 2nd operation, productivity will be inferior to the gestalt of the 1st operation only in the part of the 1st step, but By raising a temperature-up rate, still The heating up time to whenever [1st thin film layer type Nariatsu] (200-390 degrees C), The surface smoothness of a CVD thin film can be raised without reducing productivity so much, if the 1st thin film stratification time amount and the sum total time amount of the heating up time to whenever [2nd thin film layer type Nariatsu] (440 degrees C) are brought close to the substrate heating up time of a process conventionally.

[0102] Moreover, with the gestalt of operation, since the 1st thin film layer is generated in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, the bonding strength of a substrate 4 and the film may become weak, and adhesion may worsen. In such a case, it is good to prepare the hydrogen supply unit which supplies hydrogen (H2) gas to the upstream of the radical generating unit 11 through a gas supply line 40, and to supply the hydrogen radical which activated hydrogen (H2) gas with the plasma with the radical generating unit 11, and was generated immediately after substrate loading on a substrate 4 (RPH (Remote Plasma Hydrogenation) processing). In a front face's being defecated by the hydrogen radical and losing a pollutant, the condition that termination of the substrate front face was carried out from hydrogen is made, and adhesion with the film deposited on a degree goes up. Therefore, after supplying a hydrogen radical to a substrate and performing surface treatment of a substrate after substrate loading, by performing membrane formation feeding (step 202) and RPO processing (step 203), the bonding strength of the film and a substrate 4 can increase and adhesion can be raised. if, as for the improvement in adhesion, hydrogen intervenes [the film and a substrate 4] at the time of association on atomic level -- the condition, i.e., the condition that substrate temperature is low, that energy is comparatively small -- association -- generating -- provoking -- it is considered a sake.

[0103] [Gestalt of the 3rd operation] Drawing 11 shows the process flow by the gestalt of the 3rd operation. The process which makes material gas adhere to up to a substrate with the gestalt of this operation like a graphic display in between [after loading a reaction chamber with a substrate (step 201) until it takes out this substrate from a reaction chamber (step 207)] (step 202), Membranes are formed by repeating the process (step 203) which forms the film (HfO2 film) two or more times in this order by supplying on a substrate the reactant which activates the gas containing an oxygen atom by the plasma, and is obtained. that is, the ** which does not perform the 2nd thin film layer formation process with the gestalt of this operation --

from the beginning up to the last — [membrane formation feeding (step 202) → RPO processing (step 203)] — n cycle ***** — membranes are formed by things. Here, the effectiveness that EOT (effective thickness) of the low dielectric constant film can be made thin as mentioned above is acquired by performing membrane formation feeding (step 202) and RPO processing (step 203) in this order.

[0104] In this case, it is desirable to perform the purge by inert gas (non-reactivity gas) between membrane formation feeding (step 202) and RPO processing (step 203). Furthermore, it is desirable to perform the purge by inert gas also between RPO processing (step 203) and the membrane formation feeding (step 202) of degree cycle. Since material gas and a reactant can be prevented from existing simultaneously in the ambient atmosphere in a reaction chamber while the amount of adsorption of the material gas to a substrate top will become homogeneity, if it does in this way, generating of particle can be prevented.

[0105] As an example, substrate temperature was set as 250–300 degrees C, the pressure in a reaction chamber was set as 50–300Pa, Hf-(MMP) 4 flow rate was set as 0.01 – 0.2 g/min, and 80 cycle ***** and HfO₂ film was formed for this by making [a membrane formation feeding (step 202) → inert gas purge → RPO processing (step 203) → inert gas purge] into 1 cycle. Here, time amount of 1 cycle was made into 40 seconds. The breakdown for 40 seconds is inert gas purge time amount:5 seconds for RPO processing-time (step 203):20 seconds for inert gas purge time amount:5 seconds for feeding time amount (step 202):10 seconds to a substrate. Consequently, HfO₂ film formed in per 1 cycle was about 0.6Å/a cycle, and when 80 cycles of this were carried out, total thickness was about 5nm. Moreover, the volume phase (low dielectric constant layer) of HfO₂ film formed in this process is in Hf silicate condition, and is conjectured that that thickness is about 0.6nm. This guess value can be easily presumed from electrical characteristics. In addition, in order to form HfO₂ film also in this case in the condition that substrate temperature is lower than the membrane formation temperature by the heat CVD method, before the bonding strength of a substrate 4 and HfO₂ film becoming weak, and adhesion's worsening and performing [a membrane formation feeding (step 202) → inert gas purge → RPO processing (step 203) → inert gas purge] after substrate loading also in this case, it is desirable to perform RPH processing.

[0106] In addition, although oxygen O₂ was used for generating an oxygen radical with the gestalt of each operation mentioned above, oxygen content gas, such as N₂O, and NO, O₃, can be used in addition to O₂. After being activated with the radical generating unit 11 like [NO] O₂ as N₂O and generating an oxygen radical, a reaction chamber 1 is supplied. However, a reaction chamber 1 may be supplied as it is, without being activated about N₂O and O₃. This is because an oxygen radical is generated by heat in a reaction chamber 1 after supply although supplied without making it activated, so the oxygen radical will be substantially supplied to the substrate. Therefore, it is contained also when supplying as it is, without activating [*****] N₂O and O₃ when supplying the oxygen radical of this invention on a substrate.

[0107] Moreover, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where HfO₂ film of an amorphous condition was formed, this invention can be widely applied, when forming the film containing Hf(s), such as amorphous Hf silicate film. Furthermore, this invention is applicable not only to the film but the formation containing Hf(s), such as HfO₂ film, of other metal oxide films, such as 2OTa₅ film and ZrO₂ film. It is film other than the film containing Hf, and the film of following (1) – (8) is mentioned as film which can be formed with the application of this invention, for example.

- (1) TaO film using PET (Ta (OC₂H₅)₅) (tantalum oxide film)
- (2) ZrO film using Zr-(MMP) 4 (zirconium dioxide film)
- (3) AlO film using aluminum-(MMP) 3 (aluminum-oxide film)
- (4) Zr-(MMP) 4 and Si-(MMP) 4 The used ZrSiO film The ZrSiON film (Oxidation Zr silicate film) (Acid nitriding Zr silicate film) (5) Zr-(MMP) 4, TiO film (titanium oxide film) (7) Ti-(MMP) 4 using the ZrAlO film using aluminum-(MMP) 3, or ZrAlON film (6) Ti-(MMP) 4, and Si-(MMP) 4 TiAlO using used TiSiO, TiSiON film (8) Ti-(MMP) 4, and aluminum-(MMP) 3, TiAlON film [0108]

Moreover, you may be what was not limited to a silicon substrate but attached SiO₂ film thinly on the surface of the silicon substrate as a substrate of membrane formation, the thing which

attached Si₃N₄ film to the front face of a silicon substrate thinly.

[0109]

[Effect of the Invention] According to this invention, the surface smoothness of a thin film can be improved, without generating particle. Moreover, according to this invention, the surface smoothness of a thin film can be improved, without reducing productivity.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is process-flow drawing by the gestalt of the 1st operation.

[Drawing 2] It is flow drawing of the process by the conventional example.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation of the substrate temperature and the gas cycle by the gestalt of the 1st operation.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation of the substrate temperature and the gas cycle by the gestalt of the 2nd operation.

[Drawing 5] It is drawing showing the number of cycles under substrate temperature-up heating by the gestalt of operation, and the relation of surface smoothness.

[Drawing 6] It is the explanatory view of the 1st thin film layer formation process by the gestalt of operation.

[Drawing 7] It is the conceptual explanatory view of the surface smoothness of the thin film formed on a common substrate.

[Drawing 8] It is the conceptual explanatory view of a general karyogenesis process.

[Drawing 9] It is the outline explanatory view of the reaction chamber by the gestalt of operation.

[Drawing 10] It is the conceptual explanatory view of the CVD reaction chamber of the conventional example.

[Drawing 11] It is process-flow drawing by the gestalt of the 3rd operation.

[Description of Notations]

1 Reaction Chamber

3 Heater

4 Substrate

5 Feeding Tubing

6 Shower Head (Feed Hopper)

6a Membrane formation shower head section (material gas feed hopper)

6b Radical shower head section (radical feed hopper)

7a Exhaust port

9 Membrane Formation Feeding Unit

10 Inert Gas Supply Unit

11 Radical Generating Unit

25 Control Unit (Control Means)

20-24 Bulb

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

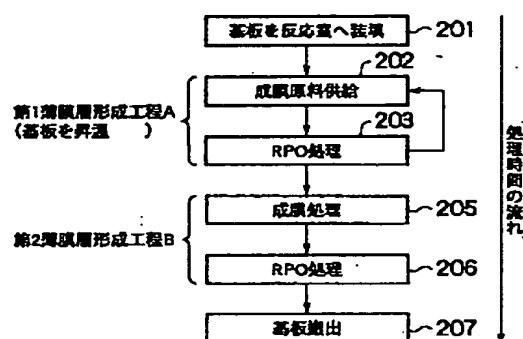
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

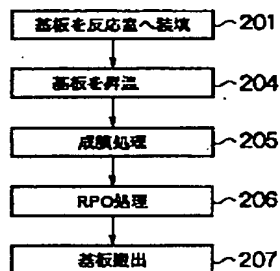
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

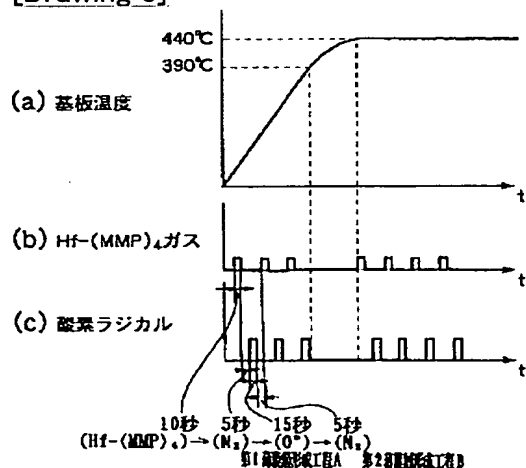
[Drawing 1]



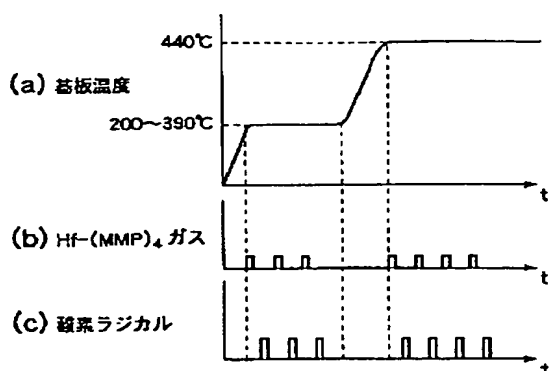
[Drawing 2]



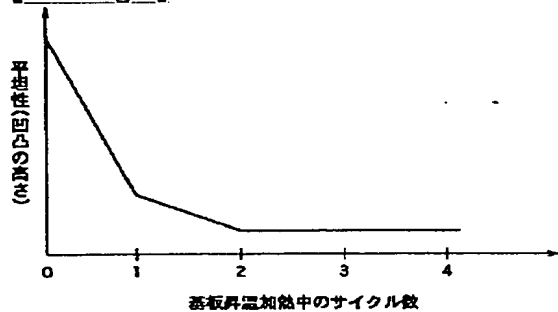
[Drawing 3]



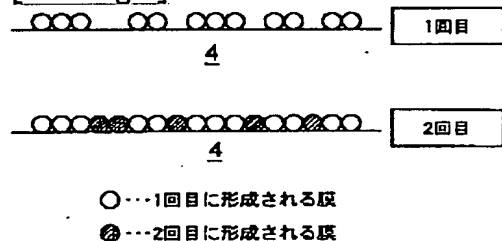
[Drawing 4]



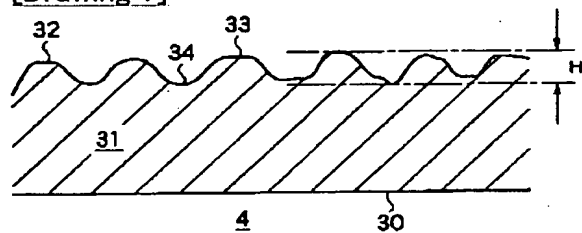
[Drawing 5]



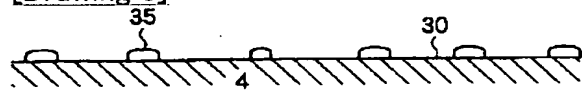
[Drawing 6]



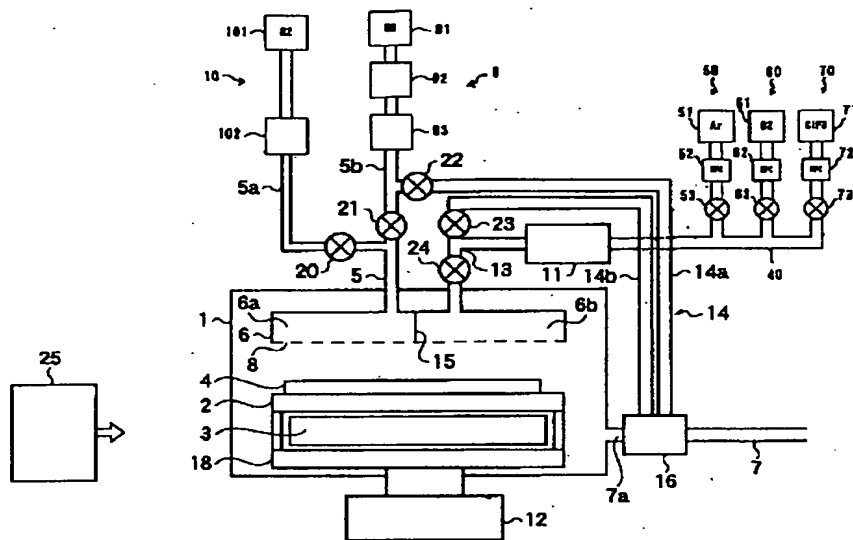
[Drawing 7]



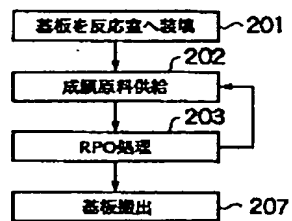
[Drawing 8]



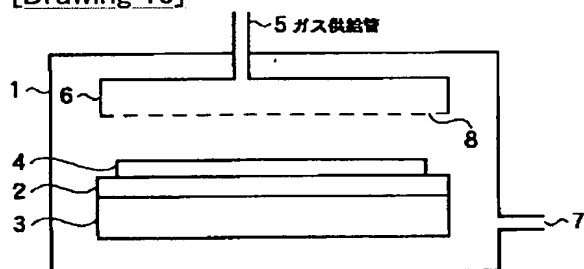
[Drawing 9]



[Drawing 11]



[Drawing 10]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-347298

(P2003-347298A)

(43) 公開日 平成15年12月5日(2003.12.5)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	フォーマット(参考)
H01L	21/316	H01L	21/316 X 5F045
	21/31		21/31 B 5F058

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-372915(P2002-372915)	(71) 出願人	000001122 株式会社日立国際電気 東京都中野区東中野三丁目14番20号
(22) 出願日	平成14年12月24日(2002.12.24)	(72) 発明者	浅井 優幸 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式 会社日立国際電気内
(31) 優先権主張番号	特願2002-74495(P2002-74495)	(72) 発明者	北山 加奈子 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式 会社日立国際電気内
(32) 優先日	平成14年3月18日(2002.3.18)	(74) 代理人	100090136 弁理士 油井 透 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本(JP)		

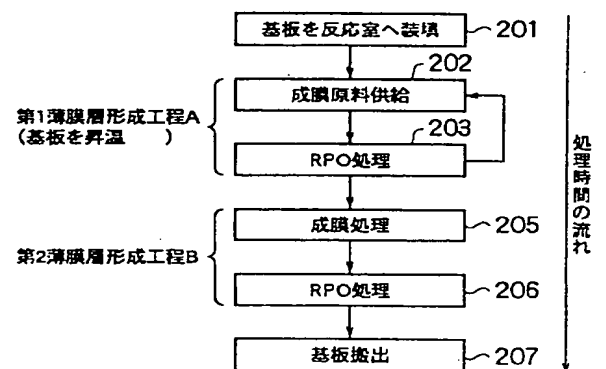
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 パーティクルを発生させず生産性を低下させることなく、基板上に形成する薄膜の平坦性を向上する。

【解決手段】 半導体装置の製造方法は、第1薄膜層形成工程Aと第2薄膜層形成工程Bとを含む。第1薄膜層形成工程Aは、基板温度を成膜温度まで昇温させる基板昇温加熱の途中で、有機原料ガスを基板上に未反応のまま付着させる成膜原料供給を行なった後(202)、酸素ラジカルを基板上に供給して第1の薄膜層を形成するRPO(リモートプラズマ酸化)処理を行なう(203)。この第1薄膜層形成工程Aでは、基板上への成膜原料供給とRPO処理を複数回繰り返すとよい。第2薄膜層形成工程Bは、基板温度を成膜温度まで昇温後、熱CVD法により基板上に原料ガスを供給して成膜処理した後(205)、RPO処理して第1薄膜層上に第2の薄膜層を所定膜厚だけ形成する(206)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上へ付着させた後、原料ガスとは異なる反応物を基板上へ供給することにより、第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスを用いて熱CVD法により第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程と、を有し、

前記第1薄膜層形成工程と第2薄膜層形成工程とを同一の反応室内で行い、

前記第1薄膜層形成工程は、第2薄膜層を形成するために原料ガスを供給する前であって、基板温度を成膜温度まで昇温させる基板昇温の途中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上へ付着させた後、原料ガスとは異なる反応物を基板上へ供給することにより、第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスを用いて第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程と、を有し、

前記第2薄膜層形成工程では、

熱CVD法により薄膜を形成する工程と、

形成した薄膜に対して反応物を供給する工程と、を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上へ付着させた後、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化した反応物を基板上へ供給することにより第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、

基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスを用いて熱CVD法により第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】原料ガスを基板上へ付着させる工程と、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られる反応物を、基板上へ供給することにより膜を形成する工程と、

をこの順で複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】基板を処理する処理室と、

処理室内の基板を加熱するヒータと、

原料ガスを供給する原料ガス供給系と、

原料ガスとは異なる反応物を供給する反応物供給系と、

処理室内を排気する排気口と、

基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態の基板昇温中に原料ガスを基板上へ付着させるよう供給した後、反応物を基板上へ供給し、その後、基板温度を成膜温度まで昇温した後、基板上に原料ガスを供給するよう制御する制御手段と、

を有することを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に薄膜を形成する半導体装置の製造方法及び基板処理装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程の1つに基板（シリコンウェハやガラスなどをベースとする微細な電気回路のパターンが形成された被処理基板）の表面に所定の成膜処理を行うCVD（Chemical Vapor Deposition）工程がある。これは、気密な反応室に基板を装填し、室内に設けた加熱手段により基板を加熱し、原料ガスを基板上に導入しながら化学反応を起こし、基板上に設けた微細な電気回路のパターン上に薄膜を均一に形成するものである。このような反応室では、薄膜は基板以外の構造物へも形成される。図10に示すCVD装置では、反応室1内にシャワーヘッド6とサセプタ2を設け、サセプタ2上に基板4を載置している。原料ガスは、シャワーヘッド6に接続された原料供給管5を通して反応室1内へ導入され、シャワーヘッド6に設けた多数の孔8より基板4上に供給される。基板4上に供給されたガスは、排気管7を通して排気処理される。尚、基板4はサセプタ2の下方に設けたヒータ3によって加熱される。

【0003】このようなCVD装置として、成膜原料に有機化学材料を使ってアモルファスHfO₂膜やアモルファスHfシリケート膜を形成できるMOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法を用いたCVD装置がある。

【0004】成膜原料としては、Hf〔OC(CH₃)₃〕₄（以下、Hf-（OtBu）₄と略す）、Hf〔OC(CH₃)₂CH₂OCH₃〕₄（以下、Hf-（MMP）₄と略す）、但し、MMP：1メトキシ-2-メチル-2-プロポキシHf〔O-Si-（CH₃）〕₄（Hf-（OSi）₄と略す）などが使用されている。

【0005】このなかで、例えばHf-（OtBu）₄、Hf-（MMP）₄など、多くの有機材料は常圧において液相である。このため、例えばHf-（MMP）₄は加熱して蒸気圧により気体に変換して利用されている。

【0006】ところで、上記のようなMOCVD法を用いて堆積される薄膜は、膜表面の平坦性が得られ難いという問題がある。特に、薄膜の堆積速度を表面反応律速で決める場合のMOCVD法においては、上記問題が顕著になる。表面反応律速では、基板表面で薄膜が堆積を開始するのに時間的な遅れが生じることがわかってい。この時間はインキュベーションタイムと呼ばれている。このインキュベーションタイムの間に、基板上で島状の堆積が行なわれるという核形成過程があり、この核発生過程で凹凸が形成されて薄膜の平坦性が失われてし

まうと考えられている。

【0007】図7に基板4上に形成される薄膜31の凹凸の概念を示す。薄膜表面32の凸部33は核形成過程で形成されると推定される。凸部33の最大値と凹部34の最小値との差分が凹凸の高さの差分Hを示し、この差分Hを平坦性といい、差分が大きいと平坦性が悪く、差分が小さいと平坦性に優れているという。

【0008】図8にインキュベーションタイムに発生していると推定される核発生（島形成）の概念図を示す。成膜の下地は、シリコン基板4もしくはシリコン基板4の表面に薄くSiO₂膜を付けたもの、もしくはシリコン基板4の表面に薄くSi₃N₄膜を付けたものである。基板表面もしくは下地膜表面30に核35が形成される。この核35が成長して薄膜となる。このとき核35には膜が付きやすいが、核35の形成されていない基板表面もしくは下地膜表面30には膜が付きづらい。従って、MOCVD法で堆積される薄膜は、図7に示すように、薄膜表面32の平坦性が得られ難い。

【0009】このような薄膜表面32の平坦性は、最終生産物である半導体デバイス製品の信頼性を低下させる要因となり、デバイスサイズ縮小に伴って大きな問題となってきた。

【0010】従来、CVDを用いた成膜技術の公知例として次のものが公開されている。

【0011】(1) 特開平9-82696号公報（公知例1）

公知例1は、低温（-50～+50℃）で酸素ラジカルと有機シランガス（TEOS）とを同時に供給し、凝縮CVD法により酸化シリコン膜の凝集膜を形成する凝集膜形成工程（第1ステップ）と、その後酸素ラジカルを流したまま基板を高温に設定し（400～600℃）、凝集膜を酸素ラジカル雰囲気中で熱処理することにより改質（C、H等の不純物を除去）する改質工程（第2ステップ）と、を同一反応室内で複数回繰り返すことにより所望膜厚のシリコン酸化膜を形成する方法である。第1ステップで、最終的に形成する膜よりも薄い膜を形成し、第2ステップで凝集膜の改質を行なうことで、C、H等の不純物を均一に除去可能としている。

【0012】(2) 特開2001-68485号公報（公知例2）

公知例2は、サファイア基板上に、単結晶ZnOの成長温度よりも低い温度（200～600℃）で、Znビームと酸素ラジカルビームとを同時照射して、低温成長ZnO層を成長させる工程（第1ステップ）と、低温成長ZnOの成長温度よりも高い温度（600～800℃）で、酸素ラジカルビームを照射しつつ低温成長ZnO層を熱処理（平坦化処理）する工程（第2ステップ）と、600～800℃でZnビームと酸素ラジカルビームとを同時照射して、低温成長ZnO層上に高温成長単結晶ZnO層を成長させる工程（第3ステップ）とを有する

方法である。第1ステップで成長させた低温成長層を第2ステップで平坦化処理し、第3ステップで高温成長単結晶層を成長させることにより、結晶性を良好にしている。

【0013】(3) 特開平6-45322号公報（公知例3）

公知例3は、poly-Si膜の表面の自然酸化膜を水素アニールにより除去し、その後基板を大気に晒すことなくランプ加熱式の気相成長炉に搬送する。搬送後、poly-Si膜上に低温（700℃）でSiH₂Cl₂ガスとNH₃ガスとを同時に供給して、第1の膜厚（5オングストローム）を有する第1のSiN膜を形成（第1ステップ）し、その後昇温し（700→800℃）、SiH₂Cl₂ガスとNH₃ガスとを同時に供給して、第1のSiN膜上に第1の膜厚より厚い第2の膜厚（100オングストローム）を有する第2のSiN膜を形成（第2ステップ）するSiN膜の製造方法である。第1ステップで低温成長させることにより、成長核の表面密度が高くなり平坦性に優れた膜が得られ、第2ステップで所望膜厚のSiN膜を形成できる。

【特許文献1】特開平9-82696号公報（第2-9頁、第1図）

【特許文献2】特開2001-68485号公報（第2-4頁、第1図）

【特許文献3】特開平6-45322号公報（第2-4頁、第1図）

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した公知例には次のような問題点があった。

(1) 公知例1及び2では、第1ステップ（低温処理）において、原料ガスやラジカルを同時に供給している。しかし、酸素ラジカルは反応性が高いため、原料ガスと酸素ラジカルとを同時に供給するとパーティクルが発生する。

(2) 公知例1～3のように、低温の第1ステップ後に、高温の第2ステップを含む成膜方法であると、低温の第1ステップ後に基板を昇温させる必要があるため、スループット（生産性）が低下する。なお、公知例1、3は、第1層目も第2層目（以降）も、CVD法により形成しており、公知例2は、第1層目も第2層目もMBE法により形成している。

【0015】本発明の課題は、パーティクルを発生させることなく、薄膜の平坦性を向上させることが可能な半導体装置の製造方法及び基板処理装置を提供することにある。また、本発明の課題は、生産性を低下させることなく薄膜の平坦性を向上させることが可能な半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガ

スを基板上へ付着させた後、原料ガスとは異なる反応物を基板上に供給することにより、第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスをを用いて熱CVD法により第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程とを有し、前記第1薄膜層形成工程と第2薄膜層形成工程とを同一の反応室内で行い、前記第1薄膜層形成工程は、第2薄膜層を形成するために原料ガスを供給する前であって、基板温度を成膜温度まで昇温させる基板昇温の途中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。第1薄膜層形成工程では、基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で原料ガスを基板上に付着させるから、該原料ガスを未反応のまま基板上に付着できる。その後、原料ガスとは異なる反応物を供給することにより強制的に膜が形成される成膜反応が起きるから、インキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略できる。従って、平坦性に優れた第1薄膜層を形成できる。また第2薄膜層形成工程では、平坦性に優れた第1薄膜層上に第2薄膜層を形成するので、平坦性を向上した薄膜を形成できる。しかも、第2薄膜層を熱CVD法により形成するので、ALD法により形成する場合に比べて良好な膜質が得られる。また、第1薄膜層は成膜温度よりも低い温度に設定維持した状態で形成しても良いが、成膜温度までの昇温中に形成することにより、生産性を低下させないで、第1薄膜層ひいては第2薄膜層の平坦性を向上できる。

【0017】第2の発明は、第1の発明において、前記第1薄膜層形成工程では、基板上への原料ガスの供給と、反応物の供給と、を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスの供給と反応物の供給とを複数回繰り返すことにより、原料ガスの供給と反応物の供給を1回だけで行なった場合に、部分的に膜が形成されない箇所が生じた場合でも、その箇所を埋めることができ、平坦性をさらに向上できる。

【0018】第3の発明は、第1の発明において、前記第1薄膜層形成工程では、基板上への原料ガスの供給と、反応物の供給と、の間に、非反応性ガスを供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスの供給と反応物の供給との間に非反応性ガスを供給すると、基板上への原料ガスの吸着量が均一になる。また、雰囲気中に原料ガスと反応物とが同時に存在しないようにすることができるから、パーティクルの発生を防止できる。

【0019】第4の発明は、第1の発明において、前記第1薄膜層形成工程での基板温度は、200℃以上、390℃以下の範囲内であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板温度が390℃以下の状態で第1薄膜層を形するから、原料ガスを流しても成膜レートが発生せず、原料ガスを基板上に未反応のまま付着させることができる。一方、基板温度が200℃以上の状態

で第1薄膜層を形するから、基板との密着性のよい膜を形成できる。

【0020】第5の発明は、第1の発明において、前記原料ガスは、有機原料ガスであることを特徴とする半導体装置の製造方法である。特に膜表面の平坦性が得られにくい有機原料ガスを使用した場合に、平坦性が向上できるので、本発明のメリットが大きい。

【0021】第6の発明は、第1の発明において、前記原料ガスは、Hfを含む原料を酸化したガスであり、形成する薄膜はHfを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで、Hfを含む膜としては具体的には、 HfO_2 、 HfON 等の HfO_xN_y 、 HfSiO 等の HfSiO_x 、 HfSiON 、 HfAlO 等の Hf-Al-O_x 、または HfAlON 等が挙げられる。

【0022】第7の発明は、第1の発明において、前記原料ガスは、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ を酸化して得られるガスであり、形成する薄膜はHfを含む膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0023】第8の発明は、第1の発明において、前記反応物は、酸素原子を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。反応物は酸素原子を含むが、第1薄膜層形成工程では、原料ガスを基板上へ付着させた後に、反応物を基板上に供給する順序とすることにより、この反応物によって基板が直接的に酸化されされてしまう懸念はない。

【0024】第9の発明は、第1の発明において、前記反応物は、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られるガスを、含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。一実施例においては、反応物として酸素ラジカルを用いることができる。尚、酸素ラジカルを基板上に供給する場合としては、酸素含有ガスを反応室外部で活性化して酸素ラジカルを生成してから基板上に供給する場合だけでなく、酸素含有ガスを活性化せずに反応室内に供給して、供給後に反応室内で熱等により生成された酸素ラジカルが基板上に供給される場合も含まれる。

【0025】第10の発明は、第1の発明において、前記原料ガスと反応物とを、それぞれ同一の供給口より供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスと反応物とを同一の供給口より供給することにより、該供給口の内部に付着した異物を、本方法によって基板上に形成する膜と同一の膜でコーティングすることができる。これにより、原料ガスまたは反応物のフローとともに該異物が基板上に至るのを防止できる。特に、原料ガスや反応物をダウンフローで基板上に供給する場合には、処理中に、該異物が基板上に降り落ちてくるのを確実に防止できる。また、反応室をクリーニングガスでクリーニングした場合に、供給口の内部に吸着し

ている副生成物等の異物やクリーニングガスを残すことなく確実に除去できるという効果も得られる。

【0026】第11の発明は、第1の発明において、前記原料ガスと反応物とをそれぞれ別々の供給口より供給すると共に、原料ガス用の供給口より基板に原料ガスを供給する際は、反応物用の供給口に非反応性ガスを供給し、反応物用の供給口より基板に反応物を供給する際は、原料ガス用の供給口に非反応性ガスを供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスと反応物とを別々の供給口より供給するので、供給口の内部にも形成される累積膜の形成を抑制できる。また、これら原料ガスと反応物のうち一方が供給されているときに、他方の供給口から非反応性ガスを供給すると、各供給口にて両者が接触することを回避できるから、各供給口の内部への累積膜形成を更に抑制できる。

【0027】第12の発明は、第1の発明において、基板に原料ガスを供給する際は、反応物は停止させることなく反応室をバイパスするよう排気しておき、基板に反応物を供給する際は、原料ガスは停止させることなく反応室をバイパスするよう排気しておくことを特徴とする半導体装置の製造方法である。反応物及び原料ガスの供給をそれぞれ停止させずに、反応室をバイパスするように流しておく、流れを切替えるだけで、直ちに原料ガス又は反応物を基板上に供給できる。したがって、スループットを向上できる。

【0028】第13の発明は、第1の発明において、第2薄膜層形成工程では、熱CVD法により薄膜を形成する工程と、形成した薄膜に対して反応物を供給する工程と、を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。熱CVD法により薄膜を形成した後に、その薄膜に対して反応物を供給することにより、1回の繰り返し毎に当該薄膜中に混入した不純物を除去する等の処理を行える。従って、これらの工程を繰り返すことにより、単に通常のCVD法を行う場合に比べると、不純物除去等の実効を向上でき、良質な膜を形成できる。

【0029】第14の発明は、第1の発明において、前記第1薄膜層形成工程または／および第2薄膜層形成工程は、基板を回転させながら行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。第1薄膜層形成工程または／および第2薄膜層形成工程を、基板を回転させながら行うことにより、形成される膜の平坦性を向上できる。

【0030】第15の発明は、第1の発明において、第1薄膜層形成工程の前に、基板上に水素ラジカルを供給する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。第1薄膜層の形成前に基板上に水素ラジカルを供給することにより、基板表面の清浄化処理、水素終端処理が施される。これにより、基板と第1薄膜層との結合力が高まり、密着性が向上する。

【0031】第16の発明は、基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上へ付

着させた後、原料ガスとは異なる反応物を基板上へ供給することにより、第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスを用いて第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程とを有し、前記第2薄膜層形成工程は、熱CVD法により薄膜を形成する工程と、形成した薄膜に対して反応物を供給する工程と、を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。第1薄膜層形成工程では、基板温度が成膜温度よりも低い状態で、未反応のまま原料ガスを基板上に付着できる。その後、原料ガスとは異なる反応物を供給することにより強制的に膜が形成される成膜反応が起きるので、インキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略できる。従って、平坦性に優れた第1薄膜層を形成できる。また第2薄膜層形成工程では、平坦性に優れた第1薄膜層上に第2薄膜層を形成するので、平坦性を向上した薄膜を形成できる。また第2薄膜層形成工程では、熱CVD法により薄膜を形成した後に、その薄膜に対して反応物を供給することにより、1回の繰り返し毎に当該薄膜中に混入した不純物(例えば、C、H等)を除去する等の処理を行える。従って、これらの工程を繰り返すことにより、単に通常のCVD法を行う場合に比べると、不純物除去等の実効を向上でき、良質な膜を形成できる。

【0032】第17の発明は、第16の発明において、前記第1薄膜層形成工程では、基板上への原料ガスの供給と反応物の供給とを複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスの供給と反応物の供給とを複数回繰り返すことにより、原料ガスの供給と反応物の供給を1回だけで行なった場合に、部分的に膜が形成されない箇所が生じた場合でも、その箇所を埋めることができ、平坦性をさらに向上できる。

【0033】第18の発明は、基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上へ付着させた後、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られる反応物を基板上へ供給することにより、第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、原料ガスを用いて熱CVD法により第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。第1薄膜層形成工程では、基板温度が成膜温度よりも低い状態で、未反応のまま原料ガスを基板上に付着できる。その後、反応物を供給することにより強制的に膜が形成される成膜反応が起きるので、インキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略できる。従って、平坦性に優れた第1薄膜層を形成できる。また第2薄膜層形成工程では、平坦性に優れた第1薄膜層上に第2薄膜層を形成するので、平坦性を向上した薄膜を形成できる。しかも、第2薄膜層を熱CVD法により形成するので、ALD法により形成する場合に比べて良好な膜質が得られる。また、反応物は、酸素原子を含

むガスをプラズマにより活性化して得られるものであるが、原料ガスを基板上へ付着させた後に、反応物を基板上に供給する順序とすることにより、この反応物によって基板が直接的に酸化されされてしまう懸念はない。

【0034】第19の発明は、原料ガスを基板上へ付着させる工程と、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られる反応物を基板上へ供給することにより、膜を形成する工程と、をこの順で複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガスを基板上に付着させた後、反応物を供給することにより強制的に膜が形成される成膜反応が起きるので、インキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略できる。従って、平坦性に優れた膜を形成できる。また、反応物は、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られるものであるが、原料ガスを基板上へ付着させた後に、反応物を基板上に供給する順序とすることにより、反応物により基板が直接的に酸化されされてしまう懸念はない。従って、上記各工程を複数回繰り返す場合でも、誘電率の低い膜が形成されてしまうのを抑制できる効果が得られる。

【0035】第20の発明は、基板を処理する処理室と、処理室内の基板を加熱するヒータと、原料ガスを供給する原料ガス供給系と、原料ガスとは異なる反応物を供給する反応物供給系と、処理室内を排気する排気口と、基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態の基板昇温中に原料ガスを基板上へ付着させるよう供給した後、反応物を基板上に供給し、その後、基板温度を成膜温度まで昇温した後、基板上に原料ガスを供給するよう制御する制御手段と、を有することを特徴とする基板処理装置である。

【0036】第21の発明は、基板温度が成膜温度よりも低い状態で、原料ガスを基板上に供給して未反応のまま付着させた後、酸素ラジカルを基板上に供給することにより第1の薄膜層を形成する第1薄膜層形成工程と、基板温度を成膜温度まで昇温後、基板上に原料ガスを供給して熱CVD法により第1薄膜層上に第2の薄膜層を形成する第2薄膜層形成工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0037】第22の発明は、第21の発明において、第1薄膜層の形成は、第2薄膜層を形成するために原料ガスを供給する前の、基板温度を成膜温度まで昇温させる基板昇温中に行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0038】第23の発明は、第21又は第22の発明において、第1薄膜層形成工程では、基板上への原料ガスの供給と酸素ラジカルを供給を複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0039】第24の発明は、第21～第23の発明において、第1薄膜層形成工程では、基板上への原料ガスの供給と酸素ラジカルを供給との間に非反応性ガスを供

給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0040】第25の発明は、基板を処理する反応室と、反応室内の基板を加熱するヒータと、反応室内に原料ガスを供給する原料ガス供給口と、反応室内に酸素ラジカルを供給するラジカル供給口と、ヒータにより基板を加熱して、基板温度が成膜温度よりも低い状態で原料ガスを反応室内の基板上に未反応のまま付着させるように供給した後、酸素ラジカルを反応室内の基板上に供給して第1薄膜層を形成し、その後基板温度を成膜温度まで昇温後、反応室内の基板上に原料ガスを供給して第2薄膜層を形成するように制御する制御手段とを有することを特徴とする基板処理装置である。

【0041】原料ガスを未反応のまま基板に付着させた後、酸素ラジカルを基板上に供給し、その後成膜温度まで昇温後、基板上に原料ガスを供給するよう制御する制御手段を有することによって、前記第21の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。なお、さらに基板昇温中に原料ガスを反応室内の基板上に未反応のまま付着させるように供給した後、基板に対して酸素ラジカルを供給するよう制御する制御手段を備えれば、第22の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに、原料ガスの供給と酸素ラジカルを供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段を備えれば、第23の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに、非反応性ガスを供給する非反応性ガス供給手段と、原料ガスの供給と酸素ラジカルを供給との間に非反応性ガスを供給するよう制御する制御手段とを備えれば、第24の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。

【0042】第26の発明は、第21～第25の発明において、第1薄膜層の形成前に基板上に水素ラジカルを供給するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0043】第27の発明は、第21～第25の発明において、原料ガスは有機原料ガスであることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。

【0044】第28の発明は、第21～第25の発明において、原料ガスは $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{H}_3)_2]$ を気化したガスであり、形成する薄膜は HfO_2 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、又は基板処理装置である。なお、有機原料を用いてCVD法により成膜を行なう場合、通常酸素含有ガスと一緒に供給するが、 $\text{Hf}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{H}_3)_2]$ を用いる場合、酸素含有ガスと一緒に供給しない方がC、H等の特定元素（不純物）混入量を少なくできる。

【0045】第29の発明は、第28の発明において、第1薄膜層の形成工程での基板温度は 200°C 以上 390°C 以下であることを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0046】第30の発明は、第21～第25の発明において、第2薄膜層の形成は、薄膜を形成する成膜工程

と、形成した薄膜に対して酸素ラジカルを供給する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。薄膜層を形成する成膜工程に加えて、薄膜に対して酸素ラジカルを供給する工程を有し、この工程により特定元素（C、H等の不純物等）を除去するようにしているので、第2薄膜層の形成工程において形成した膜中のC、H等の不純物等の特定元素を有効に除去できる。

【0047】第31の発明は、第21～第25の発明において、第2薄膜層の形成工程は、薄膜を形成する成膜工程と、形成した薄膜に対して酸素ラジカルを供給する工程とを有し、これらの工程を複数回繰り返すことにより所望の膜厚を有する薄膜層を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。第2薄膜層の形成工程では、成膜工程と酸素ラジカルを供給する工程とを複数回繰り返すので、所定の膜厚を有する薄膜層を形成できると共に、第2薄膜層の形成工程において形成した膜中の特定元素（C、H等の不純物）の除去量を増加することができる。

【0048】第32の発明において、第21～第25の発明において、少なくとも第1薄膜層の形成工程は、基板を回転させながら行うことを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。少なくとも第1薄膜層の形成工程は、基板を回転させながら行なうと、基板を面内にわたり均一に処理できるので、第1薄膜層の平坦性、さらにはその上に形成される第2薄膜層の平坦性が向上する。

【0049】第33の発明は、第21～第25の発明において、第1薄膜層の形成工程および第2薄膜層の形成工程は、共に基板を回転させながら行うことを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0050】第34の発明は、第21～第25の発明において、原料ガスと酸素ラジカルはそれぞれ別々の供給口より供給することを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0051】第35の発明は、第24の発明において、基板上に原料ガスを供給する際は酸素ラジカル用の供給口より非反応性ガスを供給し、基板上に酸素ラジカルを供給する際は原料ガス用の供給口より非反応性ガスを供給することを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0052】第36の発明は、第24の発明において、基板に原料ガスを供給する際は、酸素ラジカルは停止させずに反応室をバイパスするよう流しておき、基板に酸素ラジカルを供給する際は、原料ガスは停止させずに反応室をバイパスするよう流しておくことを特徴とする半導体装置の製造方法又は基板処理装置である。

【0053】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。本実施の形態では、MOCVD法によりアモルフ

アス状態のHfO₂膜（以下、単にHfO₂膜と略す）を形成する場合について説明する。

【0054】〔第1の実施の形態〕図9は実施の形態に係る基板処理装置である枚葉式CVD装置の一例を示す概略図である。従来の反応室1（図10）に対して、ラジカル発生ユニット11、基板回転ユニット12、不活性ガス供給ユニット10、バイパス管14を主に追加してある。

【0055】図に示すように、反応室1内に、上部開口10がサセプタ2によって覆われた中空のヒータユニット18が設けられる。ヒータユニット18の内部にはヒータ3が設けられ、ヒータ3によつてサセプタ2上に載置される基板4を所定温度に加熱するようになっている。サセプタ2上に載置される基板4は、例えば半導体シリコンウェハ、ガラス基板等である。

【0056】反応室1外に基板回転ユニット12が設けられ、基板回転ユニット12によつて反応室1内のヒータユニット18を回転して、サセプタ2上の基板4を回転できるようにになっている。基板4を回転させるのは、後述する成膜原料供給ユニット9から導入する原料ガスや、不活性ガス供給ユニット10より導入する不活性ガスや、ラジカル発生ユニット11から導入するラジカルが基板4の面内に均一に行き届くようにするためである。これにより後述する第1薄膜層形成工程では、原料ガスを基板4の面内に未反応のまま均一に付着させることができ、また基板4の面内に均一に付着した原料ガスに対して、均一に該原料ガスとは異なる反応物である酸素ラジカルを供給することができ、基板4の面内にわたり、均一な反応を生じさせることができる。従つて、基板面内にわたり均一な第1薄膜層を形成できる。また後述する第2薄膜層形成工程では、基板面内にわたり均一に第2薄膜層を形成することができ、また、形成された膜中の特定元素であるC、H等の不純物を基板面内において素早く均一に除去することができる。

【0057】また、反応室1内のサセプタ2の上方に多数の孔8を有するシャワーヘッド6が設けられる。シャワーヘッド6は、仕切板15によつて成膜シャワーヘッド部6a、ラジカルシャワーヘッド部6bとに分割され、分割されたシャワーヘッド部6a、6bから、ガスを別々にシャワー状に噴出できるようになっている。

【0058】反応室1外に、原料ガスを供給する成膜原料供給ユニット9と、非反応性ガスとしての不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニット10とが設けられる。成膜原料供給ユニット9は、成膜原料としてのMO（Metal Organic）等の有機液体原料を供給する液体原料供給ユニット91と、成膜原料の液体供給量を制御する流量制御手段としての液体流量制御装置92と、成膜原料を気化する気化器93とを有する。成膜原料としてはHf-（MMP）₄などの有機材料を用いる。不活性ガス供給ユニット10は、非反応性ガスとしての不活性ガ

スを供給する不活性ガス供給源101と、不活性ガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ102とを有する。不活性ガスとしてはAr、He、N₂などを用いる。成膜原料供給ユニット9に設けられた原料ガス供給管5bと、不活性ガス供給ユニット10に設けられた不活性ガス供給管5aとは一本化されて、成膜シャワーヘッド部6aに接続される原料供給管5に連通される。尚、成膜原料供給ユニット9、原料ガス供給管5b、原料供給管、及びバルブ等を含んで本発明の原料ガス供給系が構成されている。

【0059】原料供給管5は、基板4上にHfO₂膜を形成する第1薄膜層形成工程及び第2薄膜層形成工程で、シャワーヘッド6の成膜シャワーヘッド部6aに原料ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給するようになっている。原料ガス供給管5b、不活性ガス供給管5aにはそれぞれバルブ21、20を設け、これらのバルブ21、20を開閉することにより、原料ガスと不活性ガスとの混合ガスの供給を制御することが可能となっている。

【0060】また、反応室1外に、ラジカルを発生させるラジカル発生ユニット11が設けられる。ラジカル発生ユニット11は、例えばリモートプラズマユニットにより構成される。ラジカル発生ユニット11の上流側には、ガス供給管40を介してアルゴン(Ar)を供給するアルゴン供給ユニット50、酸素(O₂)を供給する酸素供給ユニット60、及びフッ化塩素(ClF₃)を供給するClF₃供給ユニット70が接続されている。これらユニット50、60、70は、それぞれのガス供給源51、61、71と、該ガスの供給量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ52、62、72と、該ガスのガス供給管40への流れをON/OFFするバルブ53、63、73とを有してなる。制御装置25が、各バルブ53、63、73の開閉制御を行うことにより、プラズマ生成用のガスであるアルゴン(Ar)、第1薄膜層形成工程での膜形成時と第2薄膜層形成工程での不純物除去時に使用する酸素O₂、及び基板以外の構造物に形成される累積膜を除去するクリーニング工程で使用するClF₃をラジカル発生ユニット11に対し選択的に供給できるようになっている。これらのガス供給ユニット50、60、70から供給されたガスは、ラジカル発生ユニット11にて、例えばプラズマにより活性化され、反応物としてのラジカルが生成される。

【0061】ラジカル発生ユニット11の下流側には、ラジカルシャワーヘッド部6bに接続されるラジカル供給管13が設けられ、第1薄膜層形成工程、第2薄膜層形成工程、又はクリーニング工程で、シャワーヘッド6のラジカルシャワーヘッド部6bに反応物としての酸素ラジカル又はフッ化塩素ラジカルを供給するようになっている。また、ラジカル供給管13にはバルブ24を設け、バルブ24を開閉することにより、ラジカルの供給

を制御することが可能となっている。尚、アルゴン供給ユニット50、酸素供給ユニット60、ガス供給管40、ラジカル発生ユニット11、ラジカル供給管13、及びバルブ24等を含んで本発明の反応物供給系が構成されている。

【0062】ラジカル発生ユニット11は、第1薄膜層形成工程、第2薄膜層形成工程、及びクリーニング工程で、生成したラジカルを反応室1内に供給する。第1薄膜層形成工程と第2薄膜層形成工程とで用いる反応物としてのラジカルは、原料としてHf-(MMP)₄などの有機材料を用いる場合は、例えば酸素ラジカルが良い。これは第1薄膜層形成工程にあつては、未反応のまま原料ガスを付着させた基板4上に、酸素ラジカルを供給することにより強制的に膜を形成する成膜反応を用いるためである。また、第2薄膜層形成工程にあつては、HfO₂膜形成直後にCやHなどの不純物除去処理を効率的に実施できるからである。また、基板以外の構造物へも形成される累積膜を除去するクリーニング工程で用いるラジカルはClF₃ラジカルが良い。

【0063】反応室1に設けた原料供給管5、ラジカル供給管13等を含む成膜シャワーヘッド部6aとラジカルシャワーヘッド部6bとで、基板4に供給する原料ガスと、基板4に供給するラジカルをそれぞれ供給する別々の供給口が構成される。成膜シャワーヘッド部6aを含むものが原料ガス供給口であり、ラジカルシャワーヘッド部6bを含むものがラジカル供給口である。但し、本発明の一つの変形例においては、仕切板15を省略することもできる。その場合は、Hf-(MMP)₄等の原料ガスと、酸素ラジカル等の反応物とが、それぞれ同一の供給口から供給されることになる。この場合の供給口とは、シャワーヘッド6全体を含むものを指す。即ちこの場合は、同一のシャワーヘッド6において上記原料ガス供給口とラジカル供給口とを共有する。これにより、仕切板15を省いた分、装置の構成を簡素にできると共に、原料ガス及び反応物がそれぞれ、シャワーヘッド6全体における全ての孔8から噴出するようになるので、これらを基板4の面内に一層均一に供給できる。

【0064】反応室1に反応室内を排気する排気口7aが設けられ、その排気口7aは図示しない除害装置に連通する排気管7に接続されている。排気管7には、ガス原料を回収するための原料回収トラップ16が設置される。この原料回収トラップ16は、第1薄膜層形成工程、第2薄膜層形成工程、及びクリーニング工程に共用で用いられる。前記排気口7a及び排気管7で排気系を構成する。

【0065】また、原料ガス供給管5b及びラジカル供給管13には、排気管7に設けた原料回収トラップ16に接続される原料ガスバイパス管14a及びラジカルバイパス管14b（これらを単に、バイパス管14という）がそれぞれ設けられる。原料ガスバイパス管14a

及びラジカルバイパス管14bに、それぞれバルブ22、23を設ける。これらにより、反応室1内の基板4上に原料ガスを供給する際は、ラジカルの供給は停止させずに反応室1をバイパスするようラジカルバイパス管14b、原料回収トラップ16を介して排気しておく。また、反応室1内の基板4上にラジカルを供給する際は、原料ガスの供給は停止させずに反応室1をバイパスするよう原料ガスバイパス管14a、原料回収トラップ16を介して排気しておく。すなわち、少なくとも基板処理中は、成膜原料供給ユニット9からの原料ガスの供給と、ラジカル発生ユニット11からのラジカルの供給は、停止させることはなく、いずれも常に流し続けることとなる。

【0066】そして前記バルブ20～24の開閉等を制御する制御装置25が設けられる。制御装置25は、基板4を加熱して基板温度を成膜温度まで所定速度で昇温させ、昇温後成膜温度を維持するようにヒータを制御する。また、第1薄膜層形成工程にあっては、基板温度が成膜温度よりも低い状態で（例えば基板昇温中に）、成膜シャワーヘッド部6aから原料ガスを基板4上へ未反応のまま付着させるように供給した後、ラジカルシャワーヘッド部6bから酸素ラジカルを基板4上に供給するように制御する。そして、基板4上への原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給を複数回繰り返すように制御する。さらに、第2薄膜層形成工程にあっては、基板温度が成膜温度まで昇温した後、成膜シャワーヘッド部6aから基板4上に原料ガスを供給して成膜した後、成膜した薄膜に対して酸素ラジカルを供給するように制御する。そして、基板4上への原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給を複数回繰り返すよう制御する。この間、常に反応室1内は排気口7aから排気するように制御する。また、さらに原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給との間に不活性ガス（Ar、He、N₂など）を供給するよう制御する。

【0067】次に上述した図9のような構成の基板処理装置を用い、従来とは異なるプロセスを使用してインキュベーションタイムを抑制して、HfO₂膜を形成するための手順を示す。

【0068】図1に第1の実施の形態のプロセスフローを示す。基板4を反応室1に装填する前にバルブ20のみを開にして、不活性ガスであるN₂ガスを反応室1内に1～5SLM流しておく。その後、基板4を反応室1へ挿入してサセプタ2上に載置し、基板4を基板回転ユニット12により回転させながら、ヒータ3に電力を供給して基板4の温度を成膜温度である350～500℃へ均一加熱するために基板昇温を開始する（ステップ201）。尚、成膜温度は、用いる有機材料の反応性により異なるが、例えばHf-（MMP）₄を用いる場合においては、390～440℃の範囲内が良い。また、基板4の搬送時や基板加熱時（基板昇温、成膜中の

加熱を含む）等、少なくとも基板4が反応室1内に存在するときは、不活性ガス供給管5aに設けたバルブ20を開けて、Ar、He、N₂などの不活性ガスを常に流しておく、パーティクルや金属汚染物の基板4への付着を防ぐことができる。なお、更に基板4を反応室1内へ搬入する前や、基板4を反応室1内より搬出した後等の基板4が反応室1内に存在しないときにも不活性ガスを常に流しておくようにすると、さらに好ましい。

【0069】従来方法では、この基板昇温中に不活性ガス（N₂など）を基板4上に単に供給するだけであった。しかし、本実施の形態では、基板昇温をスタートして基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で第1薄膜層形成工程Aに入る。すなわち、第1薄膜層形成工程Aにおいて、まず成膜原料供給ステップ202では、液体原料供給ユニット91から供給した有機液体原料を、液体流量制御装置92で流量制御し、酸化器93へ供給して酸化させる。そして、基板昇温中に、バルブ21を開にして、成膜原料供給ユニット9から有機液体原料としてのHf-（MMP）₄を酸化した原料ガスを基板4上に所定量、例えば0.1g/minで約10秒間供給する。原料ガスは、成膜シャワーヘッド部6aに導かれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上にシャワー状に供給される。その後、バルブ21を閉じ、バルブ22を開いて原料ガスをバイパス管14aから排気することにより、基板4上への原料ガスの供給を停止する。これにより基板4上に原料ガスを付着させる成膜原料供給が完了する（ステップ202）。このステップでは、基板温度が低いため、基板4上に付着した原料ガスは分解反応を起こすことはない。また、前記約10秒間後、原料ガス供給管5bに設けたバルブ21を閉じて、原料ガスバイパス管14aに設けたバルブ22を開き、成膜原料供給ユニット9から供給される原料ガスを、反応室1をバイパスするように、原料ガスバイパス管14aを通じて排気するようにするので、原料ガスの供給は停止されない。

【0070】この成膜原料供給、及び次のRPO（remote plasma oxidation）処理の間、不活性ガス供給管5aに設けたバルブ20は開けたままにして、N₂などの不活性ガスを常に流しておく。

【0071】成膜原料供給ステップ202の後、RPO処理（ステップ203）を行なう。ここでRPO（remote plasma oxidation）処理とは、酸素含有ガス（O₂、N₂O、NO等）をプラズマによって活性化して生成した反応物としての酸素ラジカル雰囲気中で、膜を酸化させるリモートプラズマ酸化処理のことである。RPO処理では、予めArガス供給ユニット50のバルブ53を開き、Arガス供給源50から供給したArガスをマスフローコントローラ52で流量制御してラジカル発生ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、O₂ガス供給ユニット60の

バルブ63を開き、 O_2 ガス供給源61源から供給した O_2 ガスをマスフローコントローラ63で流量制御してArプラズマを発生させているラジカル発生ユニット11へ供給し、 O_2 を活性化する。これにより、酸素ラジカルが生成される。そして、バルブ24を開にし、ラジカル発生ユニット11により酸素をプラズマにて活性化して生成した反応物としての酸素ラジカルを、成膜シャワーヘッド部6aとは仕切ったラジカルシャワーヘッド部6bを介して、基板4上に約15秒間シャワー状に供給する。その後、バルブ24を閉じバルブ23を開いて、反応室1をバイパスするように、酸素ラジカルをバイパス管14bから排気する。これにより基板4上への酸素ラジカルの供給を停止する。酸素ラジカルが、基板4上に付着している未反応のままの原料ガスに供給されることにより、強制的に膜を形成するという成膜反応が起きて、基板4上に第1薄膜層となる HfO_2 膜が数〜数十オングストロームだけ堆積される(ステップ203)。なお、前記約15秒後、ラジカル供給管13に設けたバルブ24を閉じて、ラジカルバイパス管14bに設けたバルブ23を開き、ラジカル発生ユニット11から供給される酸素ラジカルを反応室1をバイパスするように、ラジカルバイパス管14bを通じて排気するようになるので、ラジカル発生ユニット11からの酸素ラジカルの供給は停止されない。

【0072】従来では、基板昇温中に薄膜は堆積しなかったが、本実施の形態では基板昇温中に、第1層目の薄膜を堆積するようにしているので、基板昇温完了後、既に第1層目となる HfO_2 膜が形成されていることになる。これにより、基板昇温終了後に原料ガスを基板4上に供給したとき、第1層目の HfO_2 膜を下地として第2層目の HfO_2 膜を形成することとなるので、従来方法で発生していたインキュベーションタイムが発生せず、核発生過程を省略することができ、その結果、平坦性の優れた薄膜を形成することができると考えられる。

【0073】ステップ203のRPO処理後、基板4が所定の成膜温度390〜440℃に昇温するまで待つ。昇温時間は、通常1分〜2分30秒である。この間、時間に余裕があれば、上記の成膜原料供給ステップ202とRPO処理ステップ203のサイクルを複数回繰り返すと、平坦性の実効があがるので好ましい。また、成膜原料供給ステップ202とRPO処理ステップ203との間に N_2 などの不活性ガスを供給するインターバルガス供給ステップを設けると良い。

【0074】第1薄膜層形成工程後、基板温度が所定の熱CVD法による成膜温度に達した後は、第2薄膜層形成工程Bに入る。まず、ステップ205の成膜処理で、バルブ22を閉にしてバルブ21を開にして成膜原料供給ユニット9から、 Hf - $(MMP)_2$ を気化した原料ガスを反応室1内の基板4に対して供給する。この原料ガス供給時、及び次のRPO処理(ステップ206)の

間も、バルブ20は開いたままにして、不活性ガス供給ユニット10から不活性ガス(N_2 など)を常に流すようにすると、原料ガスは不活性ガスで希釈されて攪拌されるので良い。原料ガス供給管5bから供給される原料ガスと、不活性ガス供給管5aから供給される不活性ガスとは原料供給管5で混合され、混合ガスとして成膜シャワーヘッド部6aに導かれ、多数の孔8を経由して、サセプタ2上の基板4上にシャワー状に供給される。前記混合ガスを所定時間供給することで、熱CVD法により、第1薄膜層上に所定膜厚の第2薄膜層である HfO_2 膜が形成される(ステップ205)。前記所定時間後、バルブ21を閉じバルブ22を開くことにより、基板4上への原料ガスの供給を停止するとともに、原料ガスを、原料ガスバイパス管14aを通じて排気する。(なお、基板4上への原料ガスの供給は停止するが、成膜原料供給ユニット9からの原料ガスの供給は停止しない。)

【0075】ステップ205の成膜処理後、その膜を改質する改質処理としてのRPO処理(ステップ206)に入る。バルブ21を閉じた後、バルブ24を開いてラジカル発生ユニット11により酸素をプラズマで活性化して得た反応物としての酸素ラジカルを基板4上に所望時間供給して、膜中に混入した特定元素である $-OH$ 、 $-CH$ などの不純物を除去してRPO処理を終了する。なお、第1薄膜層形成工程Aと同様、第2薄膜層形成工程Bでも、基板4は回転しながらヒータ3により所定温度(成膜温度と同一温度)に保たれているので、C、Hなどの不純物をすばやく均一に除去できる。前記所望時間後、バルブ24を閉じバルブ23を開くことにより、基板4上への酸素ラジカルの供給を停止するとともに、酸素ラジカルを、ラジカルバイパス管14bを通じて排気する。(なお、基板4上への酸素ラジカルの供給は停止するが、ラジカル発生ユニット11からの酸素ラジカルの供給は停止しない。)

【0076】ここでも、成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206のサイクルを複数回繰り返すと、不純物除去の実効があがるので良い。このときの第2薄膜層の膜厚は、例えば、トータルで50オングストローム程度である。処理の終わった基板は装置外へ搬出する(ステップ207)。

【0077】上述したように、本実施の形態では、低温処理の第1薄膜層形成工程において、ガスやラジカルを同時に供給している従来例のものとは異なり、原料ガスと酸素ラジカルを同時に供給することなく、1種類ずつ供給するか、又は1種類ずつ交互に複数回繰り返して供給している。この理由は、熱CVD法による成膜温度よりも低い温度状態で、原料ガスを基板上に未反応のまま付着させた後、反応物としての酸素ラジカルを供給することにより、強制的に膜を形成するという成膜反応を用いているためである。また、反応性の高い酸素ラジカルと原

料ガスとを同時に供給することにより、パーティクルが発生してしまうのを阻止するためでもある。なお、第1薄膜層形成工程における酸素ラジカルの供給は、強制的に成膜反応を生じさせるとともに、膜中に不純物が入り込まれるのを極力防止する効果もある。

【0078】実施の形態の第1薄膜層形成工程Aでの好ましい温度範囲は、次の通りである。第1薄膜層形成工程Aにおいて基板温度が高過ぎると原料ガスが分解して基板上に成膜されてしまい、原料ガスを基板上に未反応のまま付着させることができなくなる。よって、基板温度は少なくとも熱CVD法による成膜レートが生じない程度の温度390℃以下とする必要があると考えられる。逆に基板温度が低過ぎると薄膜と基板との密着性が悪くなり剥がれ易くなることから、少なくとも200℃以上の温度は必要と考えられる。以上のことから、第1薄膜層形成工程での基板温度は200℃以上390℃以下が好ましいと考えられる。尚、圧力範囲等の条件は次の第2薄膜層形成工程Bと同様でよい。

【0079】また、第2薄膜層形成工程Bにおける成膜工程での好ましい条件は、原料としてHf-（MMP）₄を用いる場合においては、処理温度は、前述したように390～440℃、圧力は100Pa程度以下である。また成膜工程後のRPO処理工程での好ましい条件は、処理温度は390～440℃、圧力範囲は100～1000Pa程度、ラジカル生成用のO₂流量は100sccm、不活性ガスAr流量は1slmである。尚、成膜工程とRPO工程とは、略同一温度で行なうのが好ましい（ヒータの設定温度は変更せずに一定とすることが好ましい）。これは反応室内の温度変動を生じさせないことにより、シャワー板やサセプタ等の周辺部材の熱膨張によるパーティクルが発生しにくくなり、また、金属部品からの金属の飛出し（金属汚染）を抑制できるからである。

【0080】第1の実施の形態のプロセスフローと比較するために、図2に従来例のプロセスフロー図を示す。従来例では、基板昇温中においては、単に不活性ガス（N₂など）を基板へ供給するだけであったが（ステップ204）、本実施の形態では、基板昇温中に、さらに原料ガスを流し、その後反応物としてのラジカルを流して第1薄膜層を形成している（ステップ202、203）。従って、本実施の形態では、新規に加えた第1薄膜層となる絶縁層形成のステップを、従来プロセスの基板昇温時間を利用するので、生産性を低下させることなく、CVD薄膜の平坦性を向上させることができる。

【0081】また、第2薄膜層は、熱CVD法を採用して形成しているので、ALD法により形成した膜と異なり膜質が良好となる。すなわち、ALD（Atomic Layer Deposition）は処理温度、圧力が低く、1原子層ずつ膜を形成するが、最初から最後まで低温で成膜するために、膜中に取り込まれる不純物量が多く、膜質が悪い。

これに対して本実施の形態では第1薄膜層形成工程Aは、熱CVD法による成膜温度よりも低温で行うが（数～数十オングストローム／サイクル）、第2薄膜層形成工程BはALDよりも処理温度、圧力が高い熱CVD反応を用いて、薄い膜（10～15オングストローム程度）を複数回形成するようにしているので、ALDよりも緻密で膜質の良い膜が得られる。

【0082】また、成膜処理（ステップ205）後の改質処理として行うRPO処理（ステップ206）により、膜中の水素（H）や炭素（C）などの不純物を有効に除去でき、その濃度を低減できるので、電気特性を向上させることができる。また、水素（H）の離脱によってHf原子の移動が抑制され結晶化を防ぎ、電気特性を向上させることができる。また膜の酸化を促進することもでき、さらに膜中の酸素欠陥を補修できる。また、反応室内壁やサセプタ等の基板以外の部分に堆積した累積膜からの離脱ガスを素早く低減でき、再現性の高い膜厚制御が可能となる。

【0083】尚、実施の形態では、ステップ206で改質処理としてRPO処理を行ったが、本発明はこれに限定されない。RPO処理（下記①）の代替としては、例えば次のようなものがある（下記②～⑧）。

- ① Ar等の不活性ガスに、O₂を混合させて行うRPO処理
- ② Ar等の不活性ガスに、N₂を混合させて行うRPN（Remote Plasma Nitridation）処理
- ③ Ar等の不活性ガスに、N₂とH₂とを混合させて行うRPNH（Remote Plasma Nitridation Hydrogenation）処理
- ④ Ar等の不活性ガスに、H₂とを混合させて行うRPH（Remote Plasma Hydrogenation）処理
- ⑤ Ar等の不活性ガスに、H₂Oとを混合させて行うRPOH（Remote Plasma Oxidation Hydrogenation）処理
- ⑥ Ar等の不活性ガスに、O₂とH₂を混合させて行うRPOH処理
- ⑦ Ar等の不活性ガスに、N₂Oとを混合させて行うRPON（Remote Plasma Oxidation Nitridation）処理
- ⑧ Ar等の不活性ガスに、N₂とO₂とを混合させて行うRPON処理

【0084】また、第2薄膜層形成工程Bにおいて、成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206のサイクルを複数回繰り返すことにより、既述のように膜中の不純物除去効率を向上させることができる。また、膜をアモルファス状態に維持することができ、結果としてリーク電流を低減することができる。また、膜表面の平坦性を改善することができ、膜厚均一性を向上させることができる。この他、膜を緻密化することもできるし（欠陥補修効果の最大化）、堆積速度の精密な制御も可能となる。さらには、成膜の下地と、堆積する膜の界面に形成される望ましくない界面層を薄くできる。

【0085】また、成膜処理ステップ205とRPO処理ステップ206のサイクルを複数回繰り返す場合には、1サイクル当たりの膜厚は、0.5Å~30Å(1/6~10原子層)とするのが好ましい。特に、7サイクル程度でCH、OHなどのHfO₂膜中の不純物量の低減効果は極めて大きくなり、それ以上サイクル数を増やしても、不純物量の低減効果は若干よくなるものの、さほど変化はなくなることから、1サイクル当たりの膜厚は15Å程度(5原子層)がより好ましいと考えられる。1サイクルで30Å以上堆積すると膜中の不純物が多くなり、即座に結晶化して多結晶状態となってしまう。多結晶状態というのは隙間がない状態なので、C、H等を除去しにくくなる。しかし、1サイクルにより形成される膜厚が30Åより薄い場合は、結晶化構造を作りにくくなり、不純物があっても薄膜をアモルファス状態に維持できる。アモルファス状態というのは隙間が多い(スカスカな状態)ので、アモルファス状態を維持して薄膜を堆積し、薄膜が結晶化する前にRPO処理を行うことにより膜中のC、H等の不純物を除去し易くなる。すなわち、1サイクル当たりの膜厚を0.5Å~30Å程度として複数回のサイクル処理で得られた膜は結晶化しにくい状態となる。なおアモルファス状態の方が、多結晶状態よりもリーク電流が流れにくいというメリットがある。

【0086】図3は、上述した第1実施の形態プロセスの、昇温中に第1薄膜層形成工程[原料ガス供給-酸素ラジカル供給]をnサイクル繰り返しているタイミングチャートを示す。(a)は基板昇温特性を示し、横軸は時間、縦軸は温度を示す。(b)はHf- (MMP)₄原料ガス供給タイミング、(c)は酸素ラジカル供給タイミングをそれぞれ示し、横軸は時間、縦軸は供給量(任意単位)を示している。本実施の形態では、基板温度が390℃に昇温するまでの間に、Hf- (MMP)₄ガスを10秒間流した後、インターバルガス供給ステップとして不活性ガスN₂を5秒間流してから、酸素ラジカルO₂を15秒間流し、その後インターバルガス供給ステップとして、不活性ガスN₂を5秒間流すサイクルをn回繰り返している。基板温度が成膜温度である440℃に達したら、第2薄膜層形成工程[原料ガス供給-酸素ラジカル供給]をmサイクル繰り返す。なお第2薄膜層形成工程でも、第1薄膜層形成工程と同様に原料ガスの供給と、酸素ラジカルの供給との間にインターバルガス供給ステップを行なうようにするのが好ましい。また、全工程を通じて、不活性ガスN₂は流し続けているので、反応室内への原料ガスの供給と、酸素ラジカルの供給の両方を停止した状態とすれば、反応室内には自動的に不活性ガスであるN₂のみが流れることとなり、自動的にインターバルガス供給ステップとなる。

【0087】図5は、実施の形態プロセスによる第1薄膜層形成工程で形成した薄膜の平坦性を示す図である。

横軸に基板昇温中のサイクル数、縦軸に平坦性(任意単位)を示している。従来プロセスによるものは、サイクル数がゼロの場合に相当する。これによれば、サイクル数が2以上になるとほぼ頭打ちになるものの、基板昇温中のサイクル数が増加するに従い、薄膜の平坦性が改善されていることがわかる。従って、最終製品である半導体デバイスの信頼性を向上させることができ、デバイスサイズ縮小にも有効に対応できる。

【0088】ところで、第1薄膜層形成工程Aで原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給を複数回繰り返すようにしているのは次の理由による。図6に示すように、基板4に対して原料ガスの供給-酸素ラジカルの供給を1回だけ行った場合、部分的に膜が形成されない箇所が生じることもある。その場合、原料ガスの供給-酸素ラジカルの供給を複数回繰り返すことにより、膜の形成されなかった箇所を修復して埋めることができ、平坦な第1薄膜層を形成することができる。従って、薄膜の堆積速度が表面反応律速で決まる場合のMOCVD法においても、インキュベーションタイムを短縮することができ、堆積される薄膜の膜表面に平坦性が得られる。

【0089】また、第1薄膜層形成工程または/および第2薄膜層形成工程で原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給との間に非反応性ガスを供給しているのは(インターバルガス供給プロセス)、次の理由による。原料ガス供給後、酸素ラジカルを供給する前に非反応性ガス(N₂, Ar, He等の不活性ガス)を供給するようにすると、不活性ガスの供給により基板上への原料ガスの吸着量が均一になる。また、原料ガス供給後に酸素ラジカルを供給する際の反応室内の雰囲気中の原料ガスを除去することができ、反応室内に原料ガスと酸素ラジカルとが同時に存在しないようにすることができ、パーティクルの発生を防止できる。また、原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給とを、交互に複数回繰り返す場合においても、原料ガスの供給と酸素ラジカルの供給との間に非反応性ガスを供給するようにすると、原料ガスの吸着量が均一になるとともに、原料ガス供給後に酸素ラジカルを供給する際の雰囲気中の原料ガスを除去できるとともに、酸素ラジカル供給後に原料ガスを供給する際の雰囲気中の酸素ラジカルを除去でき、反応室内に原料ガスと酸素ラジカルとが同時に存在しないようにすることができる。その結果、パーティクルの発生を防止できる。

【0090】また、シャワーヘッド6を、成膜シャワーヘッド部6aとラジカルシャワーヘッド部6bとに仕切っているのは次の理由による。シャワーヘッド6の内部に吸着している原料と酸素ラジカルとが反応すると、シャワーヘッド6の内部にも累積膜が形成される。原料ガスと酸素ラジカルとが供給されるシャワーヘッド6を仕切ることにより、原料と酸素ラジカルとが反応するのを有効に防止して、累積膜の形成を抑制することができる。

【0091】また、シャワーヘッド6を仕切ることに加えて、さらに原料ガスを基板4へ流す場合は、図示しない不活性ガス供給ユニットよりラジカルシャワーヘッド部6bへ不活性ガスを流し、酸素ラジカルを基板4へ流す場合は、不活性ガス供給ユニット10から成膜シャワーヘッド部6aへ不活性ガスを流すのが良い。なお、ラジカルシャワーヘッド部6bへ不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニットと成膜シャワーヘッド部6aへ不活性ガスを供給する不活性ガス供給ユニットは、共用とするのが好ましい。このように、原料ガスを供給する工程と酸素ラジカルを供給する工程とでそれぞれ使用しない側のシャワーヘッド部6b、6aに不活性ガスを流すようにすると、さらに効果的にシャワーヘッド6内部への累積膜形成を抑制することができる。

【0092】なお、前述したように、例えば仕切板15を省略すること等によって、Hf-(MMP)₄等の原料ガスと、酸素ラジカル等の反応物とを、それぞれ同一の供給口より供給することもできる。その場合には、該供給口、即ちシャワーヘッド6の内部に付着した異物(パーティクル源)を、HfO₂膜でコーティングすることができる。これにより、Hf-(MMP)₄等の原料ガスまたは酸素ラジカル等の反応物のフローとともに該異物が基板4上に至るのを防止できる。特に、図9に示す装置では、原料ガスや反応物をダウンフローで基板4上に供給するので、処理中に該異物が基板4上に降り落ちてくるのを確実に防止できる。また、反応室1をクリーニングガス(例えば、CIF₃等のClを含むガス)でクリーニングした場合に、反応室1内やシャワーヘッド6の内部に吸着している副生成物等の異物やクリーニングガスを、残渣を残すことなく確実に除去できる。また、シャワーヘッド内部にコーティングされた膜は、コーティング後に反応物にさらされ、これによりシャワーヘッド内部のコーティング膜に含まれるC、H等の不純物の混入量を大幅に低減できる。

【0093】なお、基板以外の構造物に形成される累積膜を除去するクリーニング工程では、予めArガス供給ユニット50のバルブ53を開き、Arガス供給源50から供給したArガスをマスフローコントローラ52で流量制御してラジカル発生ユニット11へ供給し、Arプラズマを発生させる。Arプラズマを発生させた後、CIF₃ガス供給ユニット70のバルブ73を開き、CIF₃ガス供給源71源から供給したCIF₃ガスをマスフローコントローラ73で流量制御してArプラズマを発生させているラジカル発生ユニット11へ供給し、CIF₃を活性化する。これにより、CIF₃ラジカルが生成される。そして、バルブ24を開にし、ラジカル発生ユニット11によりCIF₃をプラズマにて活性化して生成したCIF₃ラジカルを、シャワーヘッド6を経由して反応室1内へシャワー状に供給する。

【0094】また、原料ガス、酸素ラジカル反応室へ

の供給中に次工程で用いる酸素ラジカル、原料ガスを停止せずバイパス管14より排気するようにしているのは次の理由による。原料ガス、酸素ラジカル供給には、酸化器93における液体原料の気化および気化した原料ガスの安定化、ラジカル発生ユニット11における酸素ラジカル生成および安定化などの準備が必要であり、いずれも供給開始までに時間がかかる。よって処理中は、原料ガス、酸素ラジカル供給は停止せずに常に供給し続け、使用しないときはバイパス管14より排気するようにする。これにより使用時にバルブ21~24を切り換えるだけで、直ちに原料ガス、酸素ラジカル反応室への供給を開始でき、スループットを向上させることができる。

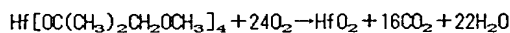
【0095】また、基板処理装置が稼動している間は、反応室1内には常に不活性ガス(N₂、Ar、He等)を供給しておくことよい。具体的には基板搬送前からバルブ20を開き不活性ガス供給ユニット10より反応室1内へ不活性ガスを常時供給するようにする。基板搬送時、基板昇温時、基板昇温後の加熱時はもちろん、原料ガス供給時、酸素ラジカル供給時も、常に不活性ガスを流し続ける。これにより、反応室内を常時不活性ガスによるパージ状態とすることができ、パーティクルや金属汚染物質の基板への付着や、排気口7aや排気管7に付着した原料ガスの反応室への逆拡散や、図示しない真空ポンプからのオイルの反応室内への逆拡散を防ぐことができる。

【0096】また、実施の形態では、前述のように原料ガス供給時や酸素ラジカル供給時にも不活性ガスを流し続けている。これにより、原料ガスや酸素ラジカルを反応室1内に攪拌することができる。また、不活性ガスを常に流しているため、原料ガス及び酸素ラジカル反応室1への供給をストップした状態とすると、自動的に基板4に対して不活性ガスが供給された状態、すなわちN₂パージ状態とすることができる。したがって、上述したインターバルガス供給プロセスを容易に実行できるという利点もある。

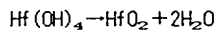
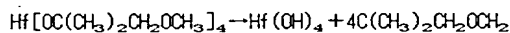
【0097】また、第1薄膜層形成工程において、反応物として酸素原子を含むものを用い、原料の供給(ステップ202)と、反応物の供給(ステップ203)とをこの順に行っているのは次の理由による。即ち、酸素原子を含む反応物(ここでは、酸素ガスをプラズマにより活性化して生成した酸素ラジカル)は、酸化剤としても機能するが、仮に、酸化剤付着—原料供給の順に処理を進める場合を想定すると、該酸化剤が直接に下地基板に付着することになるので、基板表面において酸化反応が徐々に進行してしまう。その結果、界面層としてSiO₂等の誘電率の低い層が形成されやすくなるという問題が発生する。尚、この酸化反応は基板温度が高くなる程、大きくなる傾向がある。そこで本発明のように、Hf-(MMP)₄を基板上に付着した後に(ステップ20

2)、RPO処理(ステップ203)を行うことにより、このPRO処理にて酸素ラジカルとArラジカルを基板表面に供給して、Hf- (MMP)₄を分解し酸化させるときには、基板表面はHf- (MMP)₄で覆われているので、基板(例えば、Si)に対しての直接的な酸化反応は発生しにくくなる。しかも、昇温中、即ち基板温度300℃以下においてHf- (MMP)₄を付着させても、基板表面の酸化反応は進行しにくい。これは、Hf- (MMP)₄を付着させるときには、基板を酸化させるために必要な酸化剤(酸素種)が存在しないためである。また、界面層はSiO₂よりは若干誘電率が大きなHfシリケートになる傾向がある。従って、本発明によれば、上記のように酸化剤付着→原料供給の順に処理を進める場合に比べると、低誘電率膜のEOT(実効膜厚)を薄くできる効果が得られる。

【0098】尚、本実施の形態のプロセスにおける第1薄膜層形成工程と、第2薄膜層形成工程での成膜原料の自己分解、半自己分解、及び吸着による成膜のメカニズムは次の通りである。所定の臨界温度よりも基板温度が低い状態であれば、成膜原料の吸着反応がメインとなり、それよりも基板温度が高い状態であれば、成膜原料の自己分解反応がメインとなる。本実施の形態のように、成膜原料としてHf- (MMP)₄を用いる場合には、臨界温度は300℃近傍であると考えられる。つまり、基板昇温中に行う第1薄膜層形成工程Aにおいて、ステップ202で未だ300℃に達していない基板4へ成膜原料を供給したときには、該成膜原料の吸着反応がメインに起こり、一方、基板温度が390~440℃に昇温した後に行う第2薄膜層形成工程Bにおいて、ステップ205で基板4へ成膜原料を供給したときには、該成膜原料の自己分解反応がメインに起こる。Hf- (MMP)₄を吸着させた後に酸化させる場合の反応式は次の通りである。



また、Hf- (MMP)₄の自己分解反応の反応式は次の通りである。



但し、何れの温度帯においても、成膜原料の吸着反応が全く無くなる訳ではなく、全てのCVD反応では、成膜原料の自己分解反応及び吸着反応が重なり合っている(半自己分解反応)。即ち、本実施の形態の第2薄膜層形成工程でも、成膜原料の自己分解反応が主体的であるものの、自己分解反応と吸着反応が重なり合っている。なお、自己分解反応をメインとした方が、不純物をより少なくできるという実験結果が発明者らによって得られている。

【0099】〔第2の実施の形態〕尚、上述した第1の実施の形態による図3のプロセスタイミングでは、昇温中に第1薄膜層を形成するようにしたが、昇温中ではな

く、所定の低温度(200℃以上390℃以下)を維持した状態で、第1薄膜層を形成するようにしてもよい。図4は、そのような低温度を維持した状態で、第1薄膜層形成工程[原料ガス供給→酸素ラジカル供給]をnサイクル繰り返している第2の実施の形態プロセスのタイミングチャートを示す。(a)は基板昇温特性を示し、横軸は時間、縦軸は温度を示す。(b)はHf- (MMP)₄原料ガス供給タイミング、(c)は酸素ラジカル供給タイミングをそれぞれ示し、横軸は時間、縦軸は供給量(任意単位)を示している。

【0100】第2の実施の形態では、成膜温度の440℃まで一気に基板を昇温するのではなく、昇温の途中で昇温を一旦停止してその時の温度を維持し、その後成膜温度まで昇温するという、設定温度が2段階のプロセスを採用する。第1設定温度は第1薄膜層形成温度200~390℃とし、第2設定温度は成膜温度440℃とする。第1設定温度を維持した状態で、Hf- (MMP)₄ガスを10秒間流した後、インターバルガス供給ステップとして不活性ガスN₂を5秒間流してから、反応物としての酸素ラジカルO₂を15秒間流し、その後インターバルガス供給ステップとして不活性ガスN₂を5秒間流すサイクルをn回繰り返す。その後、再び基板を昇温して、基板温度が成膜温度である440℃に達したら、第2薄膜層形成工程[原料ガス供給→酸素ラジカル供給]をmサイクル繰り返す。なお第2薄膜層形成工程でも、第1薄膜層形成工程と同様に原料ガスの供給と、反応物としての酸素ラジカルの供給との間にインターバルガス供給ステップを行なうようにするのが好ましい。また全工程を通じて、不活性ガスN₂は流し続けているので、反応室内への原料ガスの供給と、酸素ラジカルの供給の両方を停止した状態とすれば、反応室内には自動的に不活性ガスであるN₂のみが流れることとなり、自動的にインターバルガス供給ステップとなる。

【0101】この第2の実施の形態の場合、第1の実施の形態よりも第1ステップの分だけ生産性が劣ることとなるが、それでも、昇温レートを上げることにより、第1薄膜層形成温度(200~390℃)までの昇温時間と、第1薄膜層形成時間と、第2薄膜層形成温度(440℃)までの昇温時間の合計時間を、従来プロセスの基板昇温時間に近づけるようにすれば、生産性をそれ程低下させることなく、CVD薄膜の平坦性を向上させることができる。

【0102】また、実施の形態では基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態で第1薄膜層を生成するため、基板4と膜の結合力が弱くなり密着性が悪くなる場合がある。このような場合は、ラジカル発生ユニット11の上流側にガス供給管40を介して水素(H₂)ガスを供給する水素供給ユニットを設けておき、基板装填直後にラジカル発生ユニット11により水素(H₂)ガスをプラズマで活性化して生成した水素ラジカルを基板4

上に供給すると良い(RPH(Remote Plasma Hydrogenation)処理)。水素ラジカルにより表面が清浄化され、汚染物質がなくなるうえ、基板表面が水素で終端された状態が作られ、次に堆積する膜との密着性が上がる。したがって基板装填後に、基板に対して水素ラジカルを供給して基板の表面処理を行なった後に、成膜原料供給(ステップ202)、RPO処理(ステップ203)を施すことにより、膜と基板4との結合力が高まり密着性を向上させることができる。密着性の向上は、膜と基板4が原子レベルでの結合時に水素が介在すると、比較的エネルギーが小さい状態、すなわち基板温度が低い状態でも結合が発生しやすくなるためと考えられる。

【0103】〔第3の実施の形態〕図11は、第3の実施の形態によるプロセスフローを示す。図示のように、本実施の形態では、基板を反応室へ装填してから(ステップ201)、該基板を反応室から搬出するまで(ステップ207)の間、原料ガスを基板上へ付着させる工程(ステップ202)と、酸素原子を含むガスをプラズマにより活性化して得られる反応物を基板上に供給することにより膜(HfO₂膜)を形成する工程(ステップ203)と、をこの順で複数回繰り返すことにより成膜を行う。つまり、本実施の形態では、第2薄膜層形成工程を行わずに、最初から最後まで〔成膜原料供給(ステップ202)→RPO処理(ステップ203)〕をnサイクル繰り返すことにより成膜を行う。ここで、成膜原料供給(ステップ202)と、RPO処理(ステップ203)とをこの順に行うことにより、上述したように低誘電率膜のEOT(実効膜厚)を薄くできるという効果が得られる。

【0104】この場合において、成膜原料供給(ステップ202)とRPO処理(ステップ203)との間に、不活性ガス(非反応性ガス)によるパージを行うのが好ましい。更に、RPO処理(ステップ203)と、次サイクルの成膜原料供給(ステップ202)との間にも不活性ガスによるパージを行うのが好ましい。このようにすると、基板上への原料ガスの吸着量が均一になると共に、反応室内の雰囲気中に原料ガスと反応物とが同時に存在しないようにすることができるから、パーティクルの発生を防止できる。

【0105】実施例として、基板温度を250~300℃に設定し、反応室内の圧力を50~300Paに設定し、Hf- (MMP)₄流量を0.01~0.2g/minに設定し、〔成膜原料供給(ステップ202)→不活性ガスパージ→RPO処理(ステップ203)→不活性ガスパージ〕を1サイクルとして、これを80サイクル繰り返して、HfO₂膜を形成した。ここで、1サイクルの時間を40秒とした。40秒の内訳は、基板への原料供給時間(ステップ202):10秒、不活性ガスパージ時間:5秒、RPO処理時間(ステップ203):20秒、不活性ガスパージ時間:5秒である。この結果、1サイクル当りに形成されるHfO₂膜は約0.6Å/サ

イクルであり、これを80サイクル実施したところ、トータル膜厚は約5nmであった。また、このプロセスで形成したHfO₂膜の界面層(低誘電率層)はHfシリケート状態になっており、その厚みは0.6nm程度であると推測される。この推測値は電気的特性から容易に推定できる。なお、この場合も基板温度が熱CVD法による成膜温度よりも低い状態でHfO₂膜を形成するため、基板4とHfO₂膜との結合力が弱くなり、密着性が悪くなる場合もあり、この場合にも基板装填後、〔成膜原料供給(ステップ202)→不活性ガスパージ→RPO処理(ステップ203)→不活性ガスパージ〕を行う前にRPH処理を行うのが好ましい。

【0106】尚、上述した各実施の形態では、酸素ラジカルを発生させるのに酸素O₂を用いたが、O₂以外にN₂O、NO、O₃などの酸素含有ガスを用いることができる。N₂OとNOについてはO₂と同様、ラジカル発生ユニット11により活性化し酸素ラジカルを生成してから反応室1へ供給する。しかし、N₂OとO₃については活性化することなくそのまま反応室1へ供給してもよい。これは活性化させずに供給するものの、供給後に反応室1内で熱により酸素ラジカルが生成されるので、実質的に基板に酸素ラジカルを供給していることとなるからである。従って、本発明の酸素ラジカルを基板上に供給する場合としては、N₂O、O₃を活性化することなくそのまま供給する場合も含まれる。

【0107】また上述した実施の形態では、アモルファス状態のHfO₂膜を形成する場合について説明したが、本発明はアモルファスHfシリケート膜等のHfを含む膜を形成する場合に広く適用できる。更に、本発明は、HfO₂膜等のHfを含む膜に限らず、Ta₂O₅膜やZrO₂膜などの他の金属酸化膜の形成にも適用可能である。Hfを含む膜以外の膜であって、本発明を適用して形成できる膜としては、例えば次の(1)~(8)の膜が挙げられる。

- (1)PET(Ta(OC₂H₅)₅)を利用したTaO膜(酸化タンタル膜)
- (2)Zr-(MMP)₄を利用したZrO膜(酸化ジルコニウム膜)
- (3)Al-(MMP)₃を利用したAlO膜(酸化アルミニウム膜)
- (4)Zr-(MMP)₄とSi-(MMP)₄を利用したZrSiO膜(酸化Zrシリケート膜)やZrSiON膜(酸化Zrシリケート膜)
- (5)Zr-(MMP)₄とAl-(MMP)₃を利用したZrAlO膜やZrAlON膜
- (6)Ti-(MMP)₄を利用したTiO膜(酸化チタン膜)
- (7)Ti-(MMP)₄とSi-(MMP)₄を利用したTiSiOやTiSiON膜
- (8)Ti-(MMP)₄とAl-(MMP)₃を利用したTiAlO、TiAlON膜

【0108】また、成膜の下地としては、シリコン基板に限定されず、シリコン基板の表面に薄く SiO_2 膜を付けたものや、シリコン基板の表面に薄く Si_3N_4 膜を付けたもの等であってもよい。

【0109】

【発明の効果】本発明によれば、パーティクルを発生させることなく、薄膜の平坦性を向上できる。また、本発明によれば、生産性を低下させることなく、薄膜の平坦性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態によるプロセスフロー図である。

【図2】従来例によるプロセスのフロー図である。

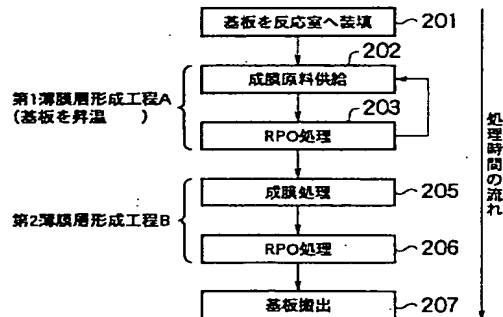
【図3】第1の実施の形態による基板温度とガスサイクルとの関係を示す図である。

【図4】第2の実施の形態による基板温度とガスサイクルとの関係を示す図である。

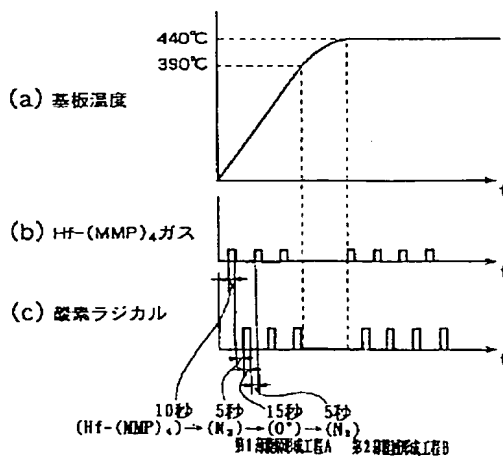
【図5】実施の形態による基板昇温加熱中のサイクル数と平坦性の関係を示す図である。

【図6】実施の形態による第1薄膜層形成工程の説明図である。

【図1】



【図3】



【図7】一般的な基板上に形成される薄膜の平坦性の概念説明図である。

【図8】一般的な核発生過程の概念説明図である。

【図9】実施の形態による反応室の概要説明図である。

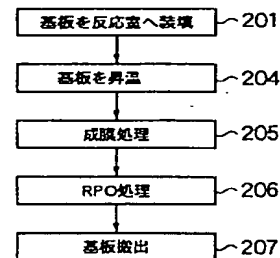
【図10】従来例のCVD反応室の概念説明図である。

【図11】第3の実施の形態によるプロセスフロー図である。

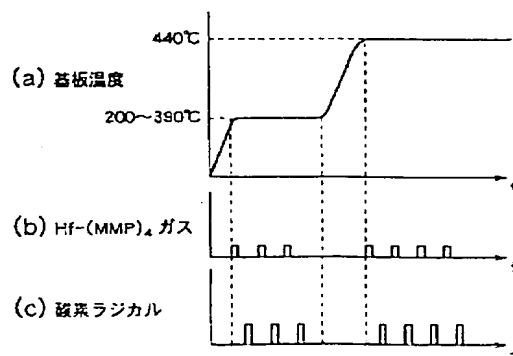
【符号の説明】

- 1 反応室
- 10 3 ヒータ
- 4 基板
- 5 原料供給管
- 6 シャワーヘッド（供給口）
- 6 a 成膜シャワーヘッド部（原料ガス供給口）
- 6 b ラジカルシャワーヘッド部（ラジカル供給口）
- 7 a 排気口
- 9 成膜原料供給ユニット
- 10 不活性ガス供給ユニット
- 11 ラジカル発生ユニット
- 20 25 制御装置（制御手段）
- 20～24 バルブ

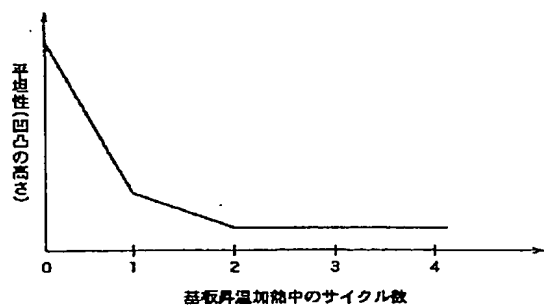
【図2】



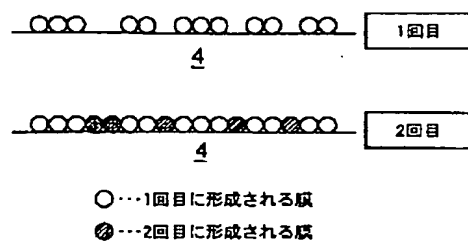
【図4】



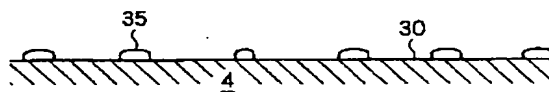
【図5】



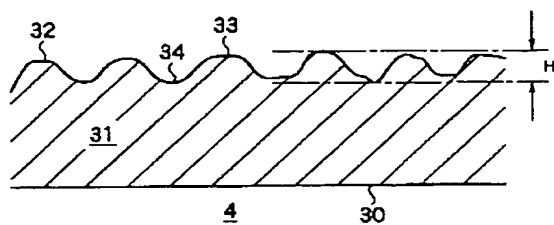
【図6】



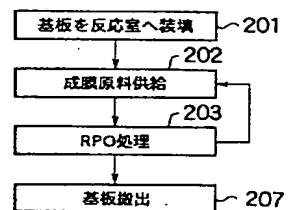
【図8】



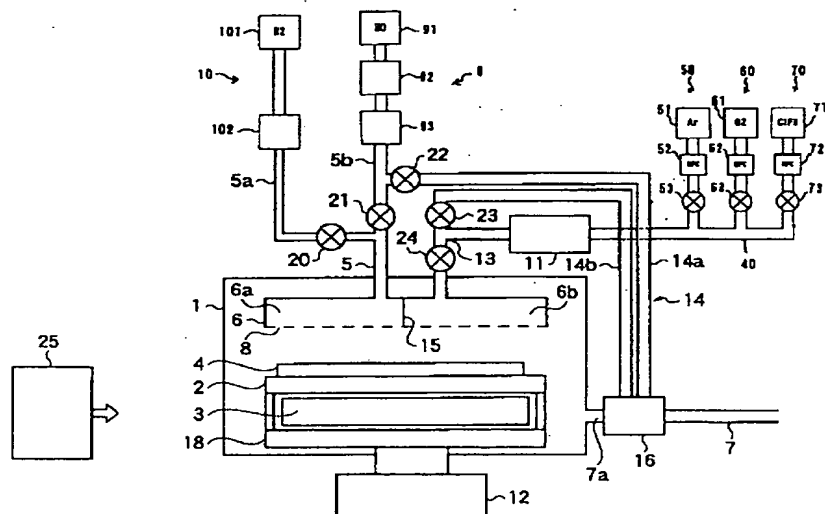
【図7】



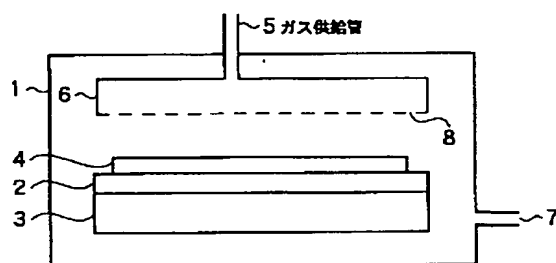
【図11】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F045 AA04 AA08 AB31 AC08 AC11
AC16 BB15 BB17 EE13 EK27
5F058 BA20 BC03 BF06 BF27 BF29
BF36 BF73

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**